



⑮ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 196 02 629 A 1

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
H 01 M 8/10  
H 01 M 8/22

②① Aktenzeichen: 196 02 629.6  
②② Anmeldetag: 25. 1. 96  
④③ Offenlegungstag: 1. 8. 96

DE 196 02 629 A 1

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
26.01.95 JP 7-010579 26.01.95 JP 7-010580  
10.01.96 JP 8-001981

⑦① Anmelder:  
Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., Kadoma,  
Osaka, JP

⑦④ Vertreter:  
LEINWEBER & ZIMMERMANN, 80331 München

⑦② Erfinder:  
Fukuoka, Yuko, Kyoto, JP; Uchida, Makoto,  
Hirakata, JP; Eda, Nobua, Hirakata, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zum Herstellen einer Feststoffpolymerelektrolyt-Brennstoffzelle

⑤⑦ Die Erfindung liefert ein Verfahren zum Herstellen einer Feststoffpolymerelektrolyt-Brennstoffzelle, die hochwertige Eigenschaften aufweist, indem ein ausreichender und gleichmäßiger Kontakt des Feststoffpolymerelektrolyten mit einem Katalysator zur Erhöhung der Reaktionsfläche innerhalb der Elektrode hergestellt wird. Das Verfahren weist die Schritte des Dispergierens eines Edelmetallkatalysator tragenden Kohlenstoffpulvers in einem organischen Lösungsmittel zum Erhalt einer Dispersion, des Mischens der resultierenden Dispersion mit einer alkoholischen Lösung eines Feststoffpolymerelektrolyten zur Herstellung eines Kolloids des Feststoffpolymerelektrolyten und zum gleichzeitigen Erhalt einer Mischlösung, in der das Kolloid an dem Kohlenstoffpulver adsorbiert ist, des Auftragens der Mischlösung auf eine Seite einer Gasdiffusionsschicht zur Herstellung einer Elektrode und des Andrückens der resultierenden Elektrode auf mindestens einer Seite einer Feststoffpolymerelektrolyt-Membran zur Vereinigung dieser Elemente auf. Darüber hinaus kann ein Fluorkohlenstoffpolymer zugegeben werden, um dadurch einen Gaskanal ohne übermäßige Bedeckung des Katalysators auszubilden und die Gaspermeabilität der Elektrode zu erhöhen. Auf diese Weise kann eine Feststoffpolymerelektrolyt-Brennstoffzelle bereitgestellt werden, die eine hohe Leistungsfähigkeit im Bereich hoher Stromdichten zeigt.

DE 196 02 629 A 1

BEST AVAILABLE COPY

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Brennstoffzelle, bei der als Brennstoff ein reduzierendes Mittel, wie etwa reiner Wasserstoff oder ein aus Methanol oder fossilen Brennstoffen erhaltener modifizierter Wasserstoff, und als oxidierendes Mittel Luft oder Sauerstoff eingesetzt wird, und sie bezieht sich insbesondere auf eine Brennstoffzelle, bei der ein Feststoffpolymer als Elektrolyt verwendet wird.

Einer der wichtigsten Faktoren, der die Entladungseigenschaften von Feststoffpolymerelektrolyt-Brennstoffzellen bestimmt, ist das Reaktionsflächengebiet an einer Grenzfläche einer Dreiphasenzone, die von Poren, welche Durchgänge zur Zufuhr der Reaktionsgase bilden, einem Feststoffpolymerelektrolyt mit einer Protonenleitfähigkeit aufgrund des darin enthaltenen Wassers und einem Elektrodenmaterial als elektronischem Leiter an der Grenzfläche zwischen einer Feststoffpolymerelektrolyt-Membran und einer Elektrode gebildet wird.

Bislang wurde zur Vergrößerung der Dreiphasenzone das Auftragen einer durch Mischen und Dispergieren eines Elektrodenmaterials und eines Feststoffpolymerelektrolyten hergestellten Schicht auf die Grenzfläche zwischen der Membran und einer porösen Elektrode vorgeschlagen. Ein Verfahren, das das Auftragen einer Mischung aus einer Lösung eines Feststoffpolymerelektrolyten mit einer Katalysatorverbindung auf eine Polymermembran, das Heißpressen der beschichteten Membran auf ein Elektrodenmaterial und das anschließende Reduzieren der Katalysatorverbindung oder die Ausführung des Auftragens nach Reduktion und das anschließende Ausführen des Heißpressens, aufweist, ist beispielsweise in der JP 62-61118 (B) und 62-61119 (B) offenbart.

In der JP 2-48632 (B) wird ein Verfahren eingesetzt, das das Formen einer porösen Elektrode, das Aufsprühen einer Lösung eines Feststoffpolymerelektrolyten auf die Elektrode und das Heißpressen der Elektrode an den Feststoffpolymerelektrolyten aufweist. Darüber hinaus wird in der JP 3-1842 66 (A) ein Pulver verwendet, das durch Auftragen eines Feststoffpolymerelektrolyten auf die Oberfläche eines Kunststoffes hergestellt wird, und in der JP 3-295172 (A) wird ein Verfahren eingesetzt, das das Einbringen eines Pulvers eines Feststoffpolymerelektrolyten in eine Elektrode aufweist. Die JP 5-36418 (A) offenbart ein Verfahren, das das Mischen eines Feststoffpolymerelektrolyten, eines Katalysators eines Kohlenstoffpulvers und eines Fluorpolymers und das Formen der Mischung zu einem Film zur Ausbildung einer Elektrode aufweist.

Gemäß allen vorstehend angegebenen Patentpublikationen werden Alkohole als Lösungsmittel zum Lösen des Feststoffpolymerelektrolyten verwendet. Darüber hinaus wird in dem US-Patent Nr. 5,211,984 über ein Verfahren berichtet, das die Herstellung einer tintenartigen, einen Feststoffpolymerelektrolyten, einen Katalysator und ein Kohlenstoffpulver aufweisenden Dispersion unter Verwendung von Glycerin oder eines Tetrabutylammoniumsalzes als Lösungsmittel, das Gießen der Dispersion auf Polytetrafluoroethylen (nachstehend als "PTFE" bezeichnet) und das anschließende Übertragen des so erhaltenen Elementes auf die Oberfläche einer Feststoffpolymerelektrolyt-Membran aufweist, oder über ein Verfahren, das die Änderung der Austauschgruppe einer Feststoffpolymerelektrolyt-Membran zum Erhalt eines Na-Typs, das Auftragen der oben angegebenen tintenförmigen Dispersion auf die Oberfläche der Membran und das Aufheizen und Trocknen der Beschichtung bei einer Temperatur von 125°C oder mehr zur erneuten Änderung der Gruppe zum Erhalt eines H-Typs aufweist.

Zur Verwirklichung der hohen Leistungsdichte, die ein Merkmal einer Feststoffpolymerelektrolyt-Brennstoffzelle darstellt, ist es wichtig, zur Verbesserung der Gasdurchdringung und Diffusion einen Zuführkanal für das Reaktionsgas (Gaskanal) in der Katalysatorschicht auszubilden. Daher wurde versucht, ein wasserabstoßendes Material, wie etwa ein Fluorkohlenstoffpolymer zuzugeben und einen Gaskanal in der Schicht auszubilden.

Gemäß der JP 5-36418 werden beispielsweise ein PTFE-Pulver und ein einen Katalysator tragendes Kohlenstoffpulver in einer Lösung eines Feststoffpolymerelektrolyten dispergiert und zur Ausbildung einer Katalysatorschicht durchmischt. Darüber hinaus wird gemäß der JP 4-264367 eine Elektrode unter Verwendung einer Mischlösung aus einem einen Katalysator tragenden Kohlenstoffpulver und einer PTFE-Kolloidlösung hergestellt.

Ferner wird in J. Electronal. Chem. 197 (1986), Seite 195 erläutert, daß ein einer Wasserabstoßungsbehandlung mit PTFE unterzogenes Kohlenstoffpulver mit einem einen Katalysator tragenden Kohlenstoffpulver gemischt und daraus eine Gasdiffusionselektrode für einen sauren Elektrolyten hergestellt wird. Gemäß dem US-Patent Nr. 5,211,984 wird eine Katalysatorschicht einer Elektrode ausschließlich unter Verwendung eines Feststoffpolymerelektrolyten, eines Katalysators und eines Kohlenstoffpulvers ohne Verwendung des oben angegebenen zur Wasserabstoßung dienenden Materials hergestellt.

Wenn ein einen Katalysator tragendes Kohlenstoffpulver und ein wasserabstoßendes Material, wie etwa ein Fluorkohlenstoffpolymer oder ein zum Erhalt einer Wasserabstoßung behandelten Kohlenstoffpulver, jedoch gleichzeitig einer Lösung eines Feststoffpolymerelektrolyten zugegeben werden, wird eine große Menge des Feststoffpolymerelektrolyten an dem wasserabstoßenden Material oder dem zum Erhalt einer Wasserabstoßung behandelten Kohlenstoffpulver adsorbiert, was einen unzureichenden Kontakt zwischen dem Feststoffpolymerelektrolyten und dem Katalysator hervorruft, und als Ergebnis kann kein ausreichendes Reaktionsgebiet an der Grenzfläche zwischen der Elektrode und dem Feststoffpolymerelektrolyten sichergestellt werden.

Wenn eine unter Verwendung eines alkoholischen Lösungsmittels hergestellte Dispersion auf ein poröses Substrat aufgetragen wird oder wenn eine tintenförmige Dispersion auf ein poröses Substrat aufgetragen wird, kann die Dispersion darüber hinaus nicht direkt auf der Oberfläche des Substrats einer Formgebung unterzogen werden, weil die Dispersion in das Innere des Substrats eindringt oder dieses durchdringt und daher werden komplizierte Verarbeitungstechniken, wie etwa Übertragungen benötigt.

Darüber hinaus erfordert das oben angegebene Verfahren, bei dem die tintenförmige Dispersion direkt auf die Oberfläche der Membran aufgetragen wird, die komplizierte Herstellungstechnik, bei der die Austauschgruppe der Membran mehrmals ersetzt wird.

Das Verfahren, bei dem das Fluorkohlenstoffpolymer zugegeben wird, ist dahingehend nachteilhaft, daß die

Katalysatorteilchen übermäßig mit dem Fluorkohlenstoffpolymer bedeckt werden und die Reaktionsfläche verringert wird, wodurch eine Verschlechterung der Polarisations-eigenschaften hervorgerufen wird. Wenn das zum Erhalt einer Wasserabstoßung mit PTFE behandelte Kohlenstoffpulver gemäß den Angaben in J. Electroanal. Chem. verwendet wird, kann andererseits die Bedeckung der Katalysatorteilchen mit PTFE gesteuert werden, es wurden jedoch keine Untersuchungen bezüglich der Auswirkungen der Zugabe des zum Erhalt einer Wasserabstoßung behandelten Kohlenstoffpulvers oder der Menge des zugegebenen Kohlenstoffpulvers für den Fall des Einsatzes eines Feststoffpolymerelektrolyten vorgenommen. Wenn die Elektrode ausschließlich aus dem einen Katalysator tragenden Kohlenstoffpulver und dem Feststoffpolymerelektrolyten hergestellt wird, gibt es darüber hinaus Probleme dahingehend, daß die Zellenspannung bei einer hohen Stromdichte abfällt oder aufgrund der erzeugten Wasserdurchflutung stabil wird.

Eine Aufgabe dieser Erfindung besteht in der Bereitstellung eines Verfahrens zum Herstellen einer Feststoffpolymerelektrolyt-Brennstoffzelle, bei dem die Reaktionsfläche innerhalb der Elektrode erhöht wird, indem dem Feststoffpolymerelektrolyten ein ausreichender gleichmäßiger Kontakt mit einem Katalysator ermöglicht wird, um dadurch bessere Eigenschaften der Zelle zu erhalten.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht in der Bereitstellung eines Verfahrens zum Herstellen einer Feststoffpolymerelektrolyt-Brennstoffzelle, bei der zur Erhöhung der Gaspermeabilität der Elektrode und zum Erhalt besserer Eigenschaften im Bereich hoher Stromdichten ein Gaskanal ohne übermäßige Bedeckung des Katalysators durch Zugabe eines Fluorkohlenstoffpolymers ausgebildet wird.

Nachstehend wird die Erfindung unter Bezugnahme auf die Zeichnung, auf die hinsichtlich aller erfindungswesentlichen, in der Beschreibung nicht näher herausgestellten Einzelheiten ausdrücklich verwiesen wird, erläutert. In der Zeichnung zeigt:

Fig. 1 eine schematische Schnittansicht der Elektrode gemäß einem Beispiel der Erfindung,

Fig. 2 eine schematische Schnittansicht der Elektrode gemäß einem weiteren Beispiel der Erfindung,

Fig. 3 ein Blockdiagramm, in dem die Herstellungsschritte der Feststoffpolymerelektrolyt-Brennstoffzelle in dem Beispiel der Erfindung dargestellt sind,

Fig. 4a den Dispersionszustand des erfindungsgemäßen einem Katalysator tragenden Kohlenstoffpulvers,

Fig. 4b den Zustand des Mischens mit dem erfindungsgemäßen Feststoffpolymerelektrolyten,

Fig. 4c den Zustand, in dem der Feststoffpolymerelektrolyt an einem einen Katalysator tragenden Kohlenstoffpulver adsorbiert wird,

Fig. 4d den Zustand einer Brückenbildungsagglomeration bei der Erfindung,

Fig. 5 ein Blockdiagramm, bei dem die Herstellungsschritte für die Feststoffpolymerelektrolyt-Brennstoffzelle gemäß einem weiteren Beispiel der Erfindung dargestellt sind,

Fig. 6a den Schritt der Ausbildung des Kolloids bei der Erfindung,

Fig. 6b den Schritt der Zugabe des einen Katalysator tragenden Kohlenstoffpulvers und der Adsorption des Kolloids,

Fig. 6c den Schritt der Zugabe des zur Herstellung der Wasserabstoßung behandelten Kohlenstoffpulvers,

Fig. 6d den Zustand einer Brückenbildungsagglomeration bei der Erfindung,

Fig. 7a—7c Blockdiagramme, in denen Schritte der Zugabe des zum Erhalt einer Wasserabstoßung behandelten Kohlenstoffpulvers in dem Beispiel der Erfindung dargestellt sind,

Fig. 8 eine schematische Schnittansicht einer Zelleneinheit der Feststoffpolymerelektrolyt-Brennstoffzelle gemäß dem Beispiel der Erfindung,

Fig. 9 eine die Stromdichte-Spannung-Charakteristiken der Brennstoffzelle darstellende Grafik,

Fig. 10 eine die Stromdichte-Spannung-Charakteristiken der Brennstoffzelle darstellende Grafik,

Fig. 11 eine die Beziehung zwischen der Menge des zum Erhalt der Wasserabstoßung behandelten Kohlenstoffpulvers und der Zellenspannung darstellende Grafik,

Fig. 12 eine die Beziehung zwischen der Menge des zum Erhalt einer Wasserabstoßung behandelten Kohlenstoffpulvers und der Zellenspannung darstellende Grafik,

Fig. 13 eine die Stromdichte-Spannung-Charakteristiken der Brennstoffzelle darstellende Grafik und

Fig. 14 eine Grafik, in der die Änderung der Zellenspannung und der Dicke der Katalysatorschicht mit der Änderung der Menge des zum Erhalt einer Wasserabstoßung behandelten Kohlenstoffpulvers bei dem Beispiel der Erfindung dargestellt sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist die Schritte des Dispergierens eines einen Edelmetallkatalysator tragenden Kohlenstoffpulvers in einem organischen Lösungsmittel zum Erhalt einer Dispersion, des Mischens der Dispersion mit einer alkoholischen Lösung eines Feststoffpolymerelektrolyten zur Herstellung eines Kolloids des Feststoffpolymerelektrolyten und zum gleichzeitigen Erhalt einer das Kohlenstoffpulver, an dem das Kolloid adsorbiert ist, aufweisenden Mischlösung, des Auftragens der Mischlösung auf einer Seite einer Gasdiffusionsschicht zur Herstellung einer Elektrode und des Andrückens der resultierenden Elektrode auf mindestens eine Seite einer Feststoffpolymerelektrolytmembran zur Vereinigung dieser Elemente auf.

Ein weiteres Verfahren weist die Schritte des Mischens eines organischen Lösungsmittels mit einer alkoholischen Lösung eines Feststoffpolymerelektrolyten zur Herstellung eines Kolloids des Feststoffpolymerelektrolyten und zum Erhalt einer kolloidalen Dispersion, in der das Kolloid dispergiert ist, der Zugabe eines einen Edelmetallkatalysator tragenden Kohlenstoffpulvers zu der kolloidalen Dispersion zum Erhalt einer das Kohlenstoffpulver, an dem das Kolloid des Feststoffpolymerelektrolyts adsorbiert ist, aufweisenden Mischlösung, der Zugabe eines zum Erhalt einer Wasserabstoßung mit einem Fluorkohlenstoffpolymer behandelten Kohlenstoffpulvers zu der Mischlösung, des Auftragens der Mischlösung auf eine Seite einer Gasdiffusionsschicht zur Herstellung einer Elektrode und des Andrückens der resultierenden Elektrode auf mindestens eine Seite einer Feststoffpolymerelektrolytmembran zur Vereinigung dieser Elemente auf.

Die Erfindung besteht in einem Verfahren, das die Schritte des Dispergierens eines einen Edelmetallkatalysa-

tor tragenden Kohlenstoffpulvers in einem organischen Lösungsmittel zum Erhalt einer Dispersion, des Mischens der Dispersion mit einer alkoholischen Lösung eines Feststoffpolymerelektrolyten zur Herstellung eines Kolloids des Feststoffpolymerelektrolyten und zum gleichzeitigen Erhalt einer das Kohlenstoffpulver, an dem das Kolloid adsorbiert ist, aufweisenden Mischlösung, des Auftragens der Mischlösung auf eine Seite einer Gasdiffusionsschicht zur Herstellung einer Elektrode und des Andrückens der resultierenden Elektrode auf mindestens eine Seite einer Feststoffpolymerelektrolytmembran zur Vereinigung dieser Elemente aufweist.

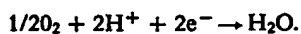
Mit dem vorstehend angegebenen Verfahren wird der Erhalt feiner Katalysatorteilchen 3, eines Kohlenstoffpulvers 4 und eines Feststoffpolymerelektrolyten 5 in einem gleichmäßigen Haftzustand innerhalb der Katalysatorschicht 2 einer Elektrode 1 ermöglicht, wie der in Fig. 1 dargestellten schematischen Schnittansicht zu entnehmen ist, weil ein einen Edelmetallkatalysator tragendes Kohlenstoffpulver vorab in einem organischen Lösungsmittel dispergiert und dann ein Kolloid eines Feststoffpolymerelektrolyts gleichmäßig auf dem Kohlenstoffpulver adsorbiert wird.

Mit einer derartigen Anordnung der Katalysatorschicht 2 können die drei Kanäle, nämlich ein Gaskanal 7, der von den Poren zwischen den Kohlenstoffpulverteilen 4 gebildet und ein Durchgang zur Zuführung eines Brennstoffgases, wie etwa Wasserstoff, oder eines gasförmigen oxidierenden Mittels, wie etwa Sauerstoff ist, ein vom hydrierten Feststoffpolymerelektrolyten 5 gebildeter Protonenkanal 8 und ein von der Verbindung der Kohlenstoffpulverteile untereinander gebildeter Elektronenkanal 6 effektiv in einem Zustand ausgebildet werden, in dem sie innerhalb derselben Katalysatorschicht eng beieinander angeordnet sind. In Fig. 1 bezeichnet das Bezugszeichen 9 eine Gasdiffusionsschicht und 10 bezeichnet eine Feststoffpolymerelektrolytmembran.

Demgemäß können die Zuführung von Wasserstoff- und Sauerstoffgas und die Umsetzung von Protonen und Elektronen gleichzeitig und gleichmäßig über einen weiten Bereich mit Hilfe der folgenden Reaktion an der Wasserstoffelektrode:



und der folgenden Reaktion an der Sauerstoffelektrode:



ausgeführt werden.

Daher werden die Reaktionsgeschwindigkeit und die Reaktionsfläche erhöht und es wird möglich, eine Feststoffpolymerelektrolyt-Brennstoffzelle zu realisieren, die eine höhere Entladeleistung zeigt.

Wie in Fig. 2 dargestellt, kann darüber hinaus durch weitere Zugabe eines zum Erhalt einer Wasserabstoßung mit einem Fluorkohlenstoffpolymer 11 behandelten Kohlenstoffpulvers zur Katalysatorschicht 2 der Gaskanal 7 ohne übermäßige Bedeckung mit den Katalysatorteilchen 3 ausgebildet werden und daher wird es möglich, eine Feststoffpolymerelektrolyt-Brennstoffzelle zu verwirklichen, die bessere Polarisations-eigenschaften im Bereich einer höheren Stromdichte zeigt.

Darüber hinaus wird der den Edelmetallkatalysator bedeckende Feststoffpolymerelektrolyt durch tröpfchenweise Zugabe einer alkoholischen Lösung eines Feststoffpolymerelektrolyten zu einer dünnen Schicht und als Ergebnis erfolgt eine einfache Diffusion und Durchdringung des Reaktionsgases.

Darüber hinaus weist ein weiteres erfindungsgemäßes Verfahren die Schritte des Mischens eines organischen Lösungsmittels mit einer alkoholischen Lösung eines Feststoffpolymerelektrolyten zur Herstellung eines Kolloids des Feststoffpolymerelektrolyten und zum Erhalt einer kolloidalen Dispersion, in der das Kolloid dispergiert ist, der Zugabe eines einen Edelmetallkatalysator tragenden Kohlenstoffpulvers zu der kolloidalen Dispersion zum Erhalt einer das Kohlenstoffpulver, an dem das Kolloid des Feststoffpolymerelektrolyten adsorbiert ist, aufweisenden Mischlösung, der Zugabe eines zum Erhalt einer Wasserabstoßung mit einem Fluorkohlenstoffpolymer behandelten Kohlenstoffpulvers zu der Mischlösung, des Auftragens der Mischlösung auf eine Seite einer Gasdiffusionsschicht zur Herstellung einer Elektrode und des Andrückens der resultierenden Elektrode auf mindestens eine Seite einer Feststoffpolymerelektrolytmembran zur Vereinigung dieser Elemente auf.

Gemäß dem oben angegebenen Verfahren wird zunächst ein einen Edelmetallkatalysator tragendes Kohlenstoffpulver einer durch Dispergieren eines Kolloids eines Feststoffpolymerelektrolyten in einem organischen Lösungsmittel zur konzentrischen Adsorption des Kolloids des Feststoffpolymerelektrolyten an der Oberfläche des Kohlenstoffpulvers hergestellten Dispersion zugegeben und danach wird ein zum Erhalt einer Wasserabstoßung behandeltes Kohlenstoffpulver zugegeben. Daher können das den Edelmetallkatalysator tragende Kohlenstoffpulver und der Feststoffpolymerelektrolyt hinreichend und gleichmäßig miteinander in Kontakt gebracht werden und es wird, wie in Fig. 2 dargestellt, eine Dispersion feiner Katalysatorteilchen 3, des Kohlenstoffpulvers 4 und des Feststoffpolymerelektrolyts 5 in einem gleichmäßigen und hinreichend haftenden Zustand innerhalb der Katalysatorschicht 2 der Elektrode 1 ermöglicht.

Mit einer derartigen Anordnung der Katalysatorschicht 2 können die drei Kanäle, nämlich der von den Poren zwischen den Kohlenstoffpulverteilen 4 gebildete Gaskanal 7, der einen Durchgang zur Zuführung eines Brennstoffgases, wie etwa Wasserstoff, oder eines gasförmigen oxidierenden Mittels, wie etwa Sauerstoff, bildet, ein vom hydrierten Feststoffpolymerelektrolyten 5 ausgebildeter Protonenkanal 8 und ein durch eine Verbindung der Kohlenstoffpulverteile miteinander ausgebildeter Elektronenkanal 6, effektiv in einem Zustand ausgebildet werden, in dem sie innerhalb derselben Katalysatorschicht eng beieinander angeordnet sind. In Fig. 2 bezeichnet das Bezugszeichen 10 eine Feststoffpolymerelektrolytmembran. Durch Zugabe eines zum Erhalt einer Wasserabstoßung mit einem Fluorkohlenstoffpolymer behandelten Kohlenstoffpulvers zur Katalysatorschicht 2 kann der Gaskanal 7 darüber hinaus ohne übermäßige Bedeckung mit den Katalysatorteilchen 3 ausgebildet werden und daher wird die Verwirklichung einer Feststoffpolymerelektrolyt-Brennstoffzelle ermög-

licht, die im Bereich einer hohen Stromdichte bessere Polarisationsseigenschaften zeigt.

Die Ausführungsformen der Erfindung werden unter Bezugnahme auf die Fig. 3 bis 6 veranschaulicht.

#### Ausführungsform 1

Alle Herstellungsschritte eines Ausführungsbeispiels der Erfindung sind in Fig. 3 dargestellt. Einzelheiten des ersten Schritts und des zweiten Schritts sind in den Fig. 4a bis 4d dargestellt. Das erfindungsgemäße Verfahren wird unter Verwendung dieser Figuren erläutert.

Im ersten Schritt wird ein einen Katalysator tragendes Kohlenstoffpulver 13 in einem organischen Lösungsmittel 12 dispergiert, wie in Fig. 4a dargestellt. Im zweiten Schritt wird eine einen Feststoffpolymerelektrolyten 5 enthaltende alkoholische Lösung 14 mit der resultierenden Dispersion gemischt, wie in Fig. 4b dargestellt, und ein in Fig. 4c dargestelltes Kolloid des Feststoffelektrolyten 5 wird erzeugt. Dieser kolloidale Feststoffpolymerelektrolyt 5 wird auf der Oberfläche des einen Katalysator tragenden Kohlenstoffpulver 13 adsorbiert. Die Größe der Agglomeration des Feststoffpolymerelektrolyten 5 ist abhängig von der Menge des organischen Lösungsmittels 12, dem Unterschied der Molekülkettenlänge des organischen Lösungsmittels und der Menge der alkoholischen Lösung 14 unterschiedlich, und daher kann die Gleichmäßigkeit der Adsorption gesteuert werden. Wenn dem einen Katalysator tragenden Kohlenstoffpulver 13 mit dem daran adsorbierten Feststoffpolymerelektrolyten mit Hilfe einer Ultraschalldispersion oder dergleichen ein Zusammenstoß mit gleichartigen Teilchen ermöglicht wird, wird der an dem Kohlenstoffpulver adsorbierte Feststoffpolymerelektrolyt auch an anderen Kohlenstoffpulverteilchen 4 adsorbiert, so daß eine in Fig. 4d dargestellte Brückenbildungsagglomeration hergestellt wird, mit der die Dispersion pastenförmig oder steif gemacht wird.

In dem dem ersten und zweiten Schritt folgenden dritten Schritt wird die Paste auf eine Gasdiffusionsschicht 9 aufgetragen und geformt, wie in Fig. 3 dargestellt. Durch die im zweiten Schritt ausgebildete Brückenbildungsagglomeration wird verhindert, daß das einen Katalysator tragende Kohlenstoffpulver 13 in das Innere der Gasdiffusionsschicht 9 eindringt und lediglich das organische Lösungsmittel 12 sowie die alkoholische Lösung 14 werden filtriert und abgetrennt, wodurch die Ausbildung einer Katalysatorschicht 2 auf der Oberfläche der Gasdiffusionsschicht 9 ermöglicht wird. Im vierten Schritt wird durch Heißpressen der Elektrode 1 auf die Feststoffpolymerelektrolytmembran eine Zelle hergestellt. Fig. 2 zeigt eine schematische Schnittansicht der Elektrode.

#### Ausführungsform 2

Alle Herstellungsschritte eines Ausführungsbeispiels der Erfindung sind in Fig. 5 dargestellt. Einzelheiten des ersten Schritts und des zweiten Schritts sind in den Fig. 6a—6d dargestellt. Das erfindungsgemäße Verfahren wird unter Verwendung dieser Figuren erläutert.

Zunächst werden im ersten Schritt eine den Feststoffpolymerelektrolyten 5 enthaltende alkoholische Lösung 14 und ein organisches Lösungsmittel 12 zur Herstellung einer kolloidalen Dispersion des Feststoffpolymerelektrolyten 5 gemischt und verrührt, wie in Fig. 6a dargestellt. Im in Fig. 6b dargestellten zweiten Schritt wird der Feststoffpolymerelektrolyt 5 auf der Oberfläche des einen Katalysator tragenden Kohlenstoffpulvers 13 adsorbiert, wenn der kolloidalen Dispersion ein einen Katalysator tragendes Kohlenstoffpulver 13 zugegeben wird. Die Größe der Agglomeration des Feststoffpolymerelektrolyten 5 ist abhängig von der Menge des organischen Lösungsmittels und dem Unterschied der Molekülkettenlänge des organischen Lösungsmittels unterschiedlich und die Gleichmäßigkeit der Adsorption kann gesteuert werden. Dann werden 25 g eines zum Erhalt einer Wasserabstoßung durch Zugabe von 25 bis 70 Gew.% PTFE behandelten Kohlenstoffpulvers 13 zugegeben, wie in Fig. 6c dargestellt. Wenn den einen Katalysator tragenden Kohlenstoffpulverteilchen 15, an denen der Feststoffpolymerelektrolyt 5 adsorbiert ist, und den Kohlenstoffpulverteilchen 15 durch eine Ultraschalldispersion oder dergleichen ein Zusammenstoß miteinander ermöglicht wird, wird der an dem einen Katalysator tragenden Kohlenstoffpulver adsorbierte Feststoffpolymerelektrolyt auch an anderen Kohlenstoffpulverteilchen 4 adsorbiert, so daß eine Brückenbildungsagglomeration der in Fig. 6d dargestellten Art ausgebildet und die Dispersion pastenförmig oder steif gemacht wird.

In dem dem ersten Schritt und dem zweiten Schritt folgenden dritten Schritt wird die Paste, wie in Fig. 5 dargestellt, auf eine Gasdiffusionsschicht 9 aufgetragen und geformt. Durch die im zweiten Schritt ausgebildeten Brückenbildungsagglomeration wird verhindert, daß das einen Katalysator tragende Kohlenstoffpulver 13 in das Innere der Gasdiffusionsschicht 9 eindringt und lediglich das Lösungsmittel wird filtriert und abgetrennt, wodurch die Ausbildung der Katalysatorschicht 2 auf der Oberfläche der Gasdiffusionsschicht 9 ermöglicht wird. Im vierten Schritt wird durch Heißpressen der Elektrode 1 auf die Feststoffpolymerelektrolytmembran 10 eine Zelle hergestellt. Fig. 2 zeigt eine schematische Schnittansicht der Elektrode.

Beispiele der Erfindung werden unter Bezugnahme auf die begleitende Zeichnung veranschaulicht.

#### Beispiel 1

Im ersten Schritt der Ausführungsform 1 wurde n-Butylacetat ( $\text{CH}_3\text{COOCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ ) als organisches Esterlösungsmittel verwendet und in diesem organischen Lösungsmittel wurden 50 g eines Kohlenstoffpulvers, das 10—25 Gew.% eines Platinkatalysators trug, dispergiert.

Im zweiten Schritt wurde "5% Nafion solution" hergestellt von Aldrich Chemical Co., Inc. als Feststoffpolymerelektrolyt verwendet. Durch Mischen von 60 g n-Butylacetat mit einem Gramm des Nafionpolymers wurde ein weißes Kolloid hergestellt. Der kolloidale Feststoffpolymerelektrolyt wurde sofort an der Oberfläche des einen Katalysator tragenden Kohlenstoffpulvers adsorbiert und wenn das Rühren nach Beendigung der Zugabe

des gesamten Feststoffpolymerelektrolyten für eine Weile unterbrochen wurde, wurde die oben stehende Flüssigkeit transparent. Wenn den Kohlenstoffpulverteilchen, an denen der Feststoffpolymerelektrolyt adsorbiert war, mit einem Ultraschalldispergiergerät ermöglicht wurde, miteinander zusammenzustößen, wurde das adsorbierte Polymer auch an anderen Kohlenstoffpulverteilchen adsorbiert, wodurch eine Brückenbildungsagglomeration erzeugt und die Dispersion pastenförmig oder steif wurde.

Im dritten Schritt wurde die resultierende Paste auf ein Kohlepapiersubstrat aufgetragen, dem 20–60 Gew.% eines Fluorkohlenstoffpolymers zugegeben worden waren (hergestellt von Toray Industries, Inc.). Die im zweiten Schritt ausgebildete Brückenbildungsagglomeration verhinderte das Eindringen des einen Katalysator tragenden Kohlenstoffpulvers in das Kohlepapier und lediglich das Lösungsmittel wurde entfernt und abfiltriert, wodurch eine Formung der Katalysatorschicht auf der Oberfläche des Substrats ermöglicht wurde.

Im vierten Schritt wurden die oben angegebenen Elektroden Beaufschlagung mit einem Druck von 5–100 kg/cm<sup>2</sup> bei 120–200°C auf beiden Seiten einer Nafionmembran, hergestellt von DuPont de Nemours, E. I. Co., durch Heißpressen aufgebracht, zur Herstellung einer Zelle A.

In diesem Beispiel wurde n-Butylacetat als organisches Ester-Lösungsmittel eingesetzt. Der Dispersionszustand des Kolloids änderte sich abhängig von der Differenz der Kohlenstoffkettenlänge des Lösungsmittels und wenn die Dispersion des Feststoffpolymerelektrolyten einem Ester-Lösungsmittel zugegeben wurde, indem die an eine polare Gruppe gebundene Kohlenstoffkette acht oder mehr Kohlenstoffatome aufwies, wie etwa 2-Ethylhexylacrylat, erzeugte der Feststoffpolymerelektrolyt einen weißen Niederschlag. Wenn der Niederschlag geformt wurde, wurde die Gleichmäßigkeit der Adsorption am Kohlenstoffpulver im zweiten Schritt verschlechtert. Daher war der Dispersionszustand des Feststoffpolymerelektrolyten schlecht und die Polarisationsseigenschaften der Zelle konnten kaum ermittelt werden.

#### Beispiel 2

Eine Zelle B wurde genauso hergestellt wie im Beispiel 1, außer daß im ersten Schritt Tetrahydrofuran (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O) als organisches Ether-Lösungsmittel verwendet wurde.

In diesem Beispiel 2 wurde Tetrahydrofuran als organisches Ether-Lösungsmittel verwendet. Der Dispersionszustand der kolloidalen Dispersion änderte sich in Abhängigkeit von der Differenz der Kohlenstoffkettenlänge des Lösungsmittels und wenn die Dispersion des Feststoffpolymerelektrolyten einem Ether-Lösungsmittel zugegeben wurde, in dem die an eine polare Gruppe gebundene Kohlenstoffkette zwei oder weniger Kohlenstoffatome aufwies, wie etwa Diethylether, wurde kein Kolloid hergestellt.

Darüber hinaus erzeugte der Feststoffpolymerelektrolyt einen weißen Niederschlag, wenn die Dispersion des Feststoffpolymerelektrolyten einem Ether-Lösungsmittel zugegeben wurde, in dem die an eine polare Gruppe gebundene Kohlenstoffkette sechs oder mehr Kohlenstoffatome aufwies, und die Polarisationsseigenschaften der Zelle konnten kaum ermittelt werden.

#### Beispiel 3

Eine Zelle C wurde genauso hergestellt wie im Beispiel 1, außer daß im ersten Schritt Methylamylketon (CH<sub>3</sub>CO(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>) als organisches Keton-Lösungsmittel verwendet wurde.

In diesem Beispiel 3 wurde Methylamylketon als organisches Keton-Lösungsmittel verwendet. Der Dispersionszustand des Kolloids änderte sich in Abhängigkeit von der Differenz der Kohlenstoffkettenlänge des Lösungsmittels und wenn die Dispersion des Feststoffpolymerelektrolyten einem Keton-Lösungsmittel zugegeben wurde, in dem die an eine polare Gruppe gebundene Kohlenstoffkette drei oder weniger Kohlenstoffatome aufwies, wie etwa Methylethylketon oder Methylpropylketon, wurde keine kolloidale Dispersion hergestellt.

Darüber hinaus erzeugte der Feststoffpolymerelektrolyt einen weißen Niederschlag, wenn die Dispersion des Feststoffpolymerelektrolyten einem Keton-Lösungsmittel zugegeben wurde, in dem die an eine polare Gruppe gebundene Kohlenstoffkette neun oder mehr Kohlenstoffatome aufwies, und die Polarisationsseigenschaften konnten kaum ermittelt werden.

#### Beispiel 4

Eine Zelle D wurde genauso hergestellt wie in Beispiel 1, außer daß im ersten Schritt n-Butylamin (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>) als organisches Amin-Lösungsmittel verwendet wurde.

In diesem Beispiel wurde n-Butylamin als organisches Amin-Lösungsmittel verwendet, aber der Dispersionszustand des Kolloids änderte sich in Abhängigkeit vom Unterschied der Kohlenstoffkettenlänge des Lösungsmittels und wenn die Dispersion des Feststoffpolymerelektrolyten einem Amin-Lösungsmittel zugegeben wurde, in dem die an eine polare Gruppe gebundene Kohlenstoffkette sechs oder mehr Kohlenstoffatome aufwies, wie etwa Cyclohexylamin, erzeugte der Feststoffpolymerelektrolyt einen weißen Niederschlag und die Polarisationsseigenschaften der Zelle konnten kaum ermittelt werden.

#### Beispiel 5

Eine Zelle E wurde genauso hergestellt wie im Beispiel 1 außer daß im ersten Schritt n-Buttersäure (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH) als organisches Carboxylsäure-Lösungsmittel verwendet wurde.

In diesem Beispiel 5 wurde n-Buttersäure als Carboxylsäure-Lösungsmittel verwendet. Der Dispersionszustand der kolloidalen Dispersion änderte sich in Abhängigkeit von dem Unterschied der Kohlenstoffkettenlänge des Lösungsmittels und wenn die Dispersion des Feststoffpolymerelektrolyten einem Carboxylsäure-Lösungs-

mittel zugegeben wurde, in dem die an eine polare Gruppe gebundene Kohlenstoffkette sieben oder mehr Kohlenstoffatome aufwies, wie etwa Octansäure, erzeugte der Feststoffpolymerelektrolyt einen weißen Niederschlag und die Polarisationsseigenschaften der Zelle konnten kaum ermittelt werden.

Als alternative organische Lösungsmittel wurden Alkohole und Glycole, wie etwa Isopropylalkohol, Ethylenglycol und Decylalkohol eingesetzt, aber keines dieser Lösungsmittel erzeugte ein Kolloid und die Wirkungen der Erfindung konnten nicht erhalten werden.

Darüber hinaus erzeugte der Feststoffpolymerelektrolyt einen weißen Niederschlag, wenn die Dispersion des Feststoffpolymerelektrolyten organischen Lösungsmitteln ohne polare Gruppe, wie etwa Hexan, Toluol, Dodecan, Cyclohexan, Benzol, Naphta und Kerosin zugegeben wurde, und der Dispersionszustand des Feststoffpolymerelektrolyten war schlecht und die Polarisationsseigenschaften der Zellen konnten kaum ermittelt werden.

#### Beispiel 6

Eine Zelle F wurde zusammen mit Zellen A, B und C genauso hergestellt wie in Beispiel 1, außer daß n-Butylacetat ( $\text{CH}_3\text{COOCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ) als organisches Lösungsmittel mit einer Dielektrizitätszahl von 5,01 in Beispiel 1 eingesetzt wurde, Tetrahydrofuran ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ) als organisches Lösungsmittel mit einer Dielektrizitätszahl von 7,58 in Beispiel 2 eingesetzt wurde, Methylamylketon ( $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ ) als organisches Lösungsmittel mit einer Dielektrizitätszahl von 9,77 in Beispiel 3 eingesetzt wurde und darüber hinaus Propionsäure ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ ) als organisches Lösungsmittel mit einer Dielektrizitätszahl von 3,44 im ersten Schritt verwendet wurden.

Im oben angegebenen Beispiel wurden organische Lösungsmittel mit einer Dielektrizitätszahl von 3–10 eingesetzt. Der Dispersionszustand des Kolloids änderte sich in Abhängigkeit von dem Unterschied der Kohlenstoffkettenlänge der Lösungsmittel und wenn die Dispersion des Feststoffpolymerelektrolyten organischen Lösungsmitteln mit einer Dielektrizitätszahl von mehr als 10 zugegeben wurde, wie etwa n-Octanol mit einer Dielektrizitätszahl von 10,34, Ethylenglykol mit einer Dielektrizitätszahl von 37,7 und Glycerin mit einer Dielektrizitätszahl von 42,5, wurde kein Kolloid hergestellt.

Wenn die Dispersion des Feststoffpolymerelektrolyten organischen Lösungsmitteln mit einer Dielektrizitätszahl von weniger als 3, wie etwa n-Hexan mit einer Dielektrizitätszahl von 1,89, Benzol mit einer Dielektrizitätszahl von 2,28, Toluol mit einer Dielektrizitätszahl von 2,38, p-Xylol mit einer Dielektrizitätszahl von 2,27 oder Dodecan mit einer Dielektrizitätszahl 2,02, zugegeben wurde, erzeugte der Feststoffpolymerelektrolyt einen weißen Niederschlag und die Polarisationsseigenschaften der Zellen konnten kaum ermittelt werden.

Die Dielektrizitätszahl ändert sich in Abhängigkeit von der Temperatur. Daher werden die im Hinblick auf diese Erfindung erwähnten Werte der Dielektrizitätszahl grundsätzlich durch diejenigen Werte dargestellt, die bei 20–25°C gemessen werden, und in allgemeinen Handbüchern beschrieben sind.

#### Beispiel 7

Eine Zelle A' wurde genauso hergestellt wie im Beispiel 1, außer daß bei der Herstellung der Dispersion im ersten Schritt 25 g eines zum Erhalt einer Wasserabstoßung durch Zugabe von 25–70 Gew.% PTFE behandelten Kohlenstoffpulvers zugegeben wurden.

#### Beispiel 8

Eine Zelle G wurde genauso hergestellt wie in Beispiel 1, außer daß die alkoholische Lösung des Feststoffpolymerelektrolyten der Dispersion des einen Katalysator tragenden Kohlenstoffpulvers in dem organischen Lösungsmittel unter Rühren tröpfchenweise zugegeben wurde und diese Bestandteile im zweiten Schritt gemischt wurden.

#### Beispiel 9

Derselbe Vorgang wie in Beispiel 8 wurde wiederholt, außer daß 25 g eines zum Erhalt einer Wasserabstoßung durch Zugabe von 25–70 Gew.% PTFE behandelten Kohlenstoffpulvers bei der Herstellung der Dispersion im ersten Schritt zusätzlich zugegeben wurden. Das Kohlenstoffpulver wurde durch die drei in den Fig. 7a–7c dargestellten Verfahren zugegeben. Auf diese Weise wurden Einheitszellen G'a, G'b bzw. G'c erhalten.

#### Vergleichsbeispiel 1

Nachstehend wird ein Beispiel der Herstellung von Feststoffpolymerelektrolyt-Brennstoffzellen mit einer herkömmlichen Technik dargestellt.

Zunächst wurde ein 10–25 Gew.% eines Platinkatalysators tragendes Kohlenstoffpulver mit einem zum Erhalt einer Wasserabstoßung durch Zugabe von 25–70 Gew.% PTFE behandelten Kohlenstoffpulver gemischt. Das resultierende Mischpulver für eine Katalysatorschicht wurde auf ein Kohlepapier gesprüht, dem 20–60 Gew.% eines Flurkohlenstoffpolymers zugegeben worden waren, und dieses Kohlepapier wurde zur Herstellung einer Elektrode einer Heißpressung bei 340–380°C unter einem Druck von 5–20 kg/cm<sup>2</sup> unterzogen.

Die Zugabe des Feststoffpolymerelektrolyten zu dieser Elektrode wurde durch Auftragen einer durch Mischen von 2 ml Isopropylalkohol und 0,05–1,5 g Nafionlösung hergestellten Lösung auf die Katalysatorschicht



der Elektrode, wobei mit einer Pumpe ein Sog von der Kohlepapierseite hergestellt wurde, und Trocknen der Beschichtung ausgeführt. Die so hergestellte Elektrode wurde zur Herstellung einer Zelle X genauso wie in Beispiel 1 mit einer Feststoffpolymerelektrolytmembran verbunden.

5 Für eine Messung vorgesehene Brennstoffzellen der in Fig. 8 dargestellten Art wurden unter Verwendung von Zellen A—G, A', G'a—G'c und X der oben angegebenen Beispiel 1—9 und des Vergleichsbeispiels 1 hergestellt und es wurden Tests unter Verwendung dieser Brennstoffzellen ausgeführt.

In Fig. 8 bezeichnet das Bezugszeichen 10 eine Feststoffpolymerelektrolytmembran. Bei den oben angegebenen Beispielen und dem Vergleichsbeispiel wurde eine von DuPont de Nemours, E. I. Co. hergestellte "Nafion 117 Membran" als Feststoffpolymerelektrolytmembran eingesetzt. In Fig. 8 bezeichnen 16 und 17 eine negative Elektrode bzw. eine positive Elektrode. Die Menge des zugegebenen Feststoffpolymerelektrolyten betrug für beide Elektroden 1,0 mm/cm<sup>2</sup> pro sichtbare Elektrodenfläche, aber dieselben Eigenschaften wurden durch Zugabe des Elektrolyten im Bereich von 0,1—3,0 mg/cm<sup>2</sup> erhalten. Die Platinmenge betrug, in ähnlicher Weise durch das Gewicht pro Elektrodenfläche ausgedrückt, 0,5 mg/cm<sup>2</sup>. Der Entladetest wurde durch Zufuhr eines bei 90°C befeuchteten Wasserstoffgases zur Seite der negativen Elektrode und eines bei 80°C befeuchteten Sauerstoffgases zur Seite der positiven Elektrode, jeweils vom Einlaß der Zelle in Richtung auf den Auslaß der Zelle ausgeführt.

Fig. 9 zeigt die Stromdichte-Spannung-Charakteristiken der Zellen gemäß den Beispielen 1—5 und 7—9 und dem Vergleichsbeispiel. Die erfindungsgemäßen Zellen A—G, A' und G'a—G'c zeigten Zellenspannungen von 0,77 V, 0,73 V, 0,70 V, 0,69 V, 0,68 V, 0,77 V, 0,78 V, 0,78 V, 0,78 V bzw. 0,78 V bei 200 mA/cm<sup>2</sup>.

20 Andererseits zeigte die Zelle X des mit dem herkömmlichen Verfahren hergestellten Vergleichsbeispiels eine Zellenspannung von 0,62 V bei 200 mA/cm<sup>2</sup>.

Aus diesen Ergebnissen der Polarisations-tests für die oben angegebenen Zellen geht hervor, daß die erfindungsgemäßen Zellen, die unter Verwendung der organischen Lösungsmittel mit effektiven Kohlenstoffkettenlängen in den polaren Gruppen gemäß den Beispielen 1—5 und 7 alle bessere Eigenschaften zeigen als die herkömmliche Zelle X.

25 Darüber hinaus betrugen die Stromdichten der Zellen A, A', G, G'a, G'b und G'c dieser Beispiele nach einer Widerstandskorrektur bei 850 mV 30 mA/cm<sup>2</sup>, 29 mA/cm<sup>2</sup>, 45 mA/cm<sup>2</sup>, 45 mA/cm<sup>2</sup>, 40 mA/cm<sup>2</sup> bzw. 41 mA/cm<sup>2</sup>. Weil die Stromdichte bei 850 mV nach einer Widerstandskorrektur eine Angabe für die Reaktionsfläche liefert, kann gesagt werden, daß die Zellen G'a, G'b und G'c eine größere Reaktionsfläche aufwiesen als die Zellen A und A'. Es wird angenommen, daß der Grund dafür darin besteht, daß das feine Kolloid des Feststoffpolymerelektrolyten unmittelbar nach seiner Herstellung an dem einen Katalysator tragenden Kohlenstoffpulver adsorbiert wurde und das Kolloid durch tröpfchenweise Zugabe der alkoholischen Lösung des Feststoffpolymerelektrolyten zu der Dispersion des einen Katalysator tragenden Kohlenstoffpulvers in dem organischen Lösungsmittel unter Rühren in hohem Maße dispergiert wurde. Die Reaktionsfläche in den Zellen G'b und G'c war kleiner als diejenige in der Zelle G'a. Es wird angenommen, daß der Grund dafür darin besteht, daß der Feststoffpolymerelektrolyt lediglich an dem einen Katalysator tragenden Kohlenstoffpulver adsorbiert wurde, während der Feststoffpolymerelektrolyt in den Zellen G'b und G'c auch an dem zum Erhalt einer Wasserstoffabstoßung behandelten Kohlenstoffpulver adsorbiert wurde.

30 Darüber hinaus betrugen die Zellenspannungen der Zellen A und A' bei 1000 mA/cm<sup>2</sup> 0,37 V bzw. 0,58 V. Andererseits waren die Zellenspannungen der Zellen G, G'a, G'b und G'c hoch, nämlich 0,5 V, 0,63 V, 0,62 V bzw. 0,63 V. Es wird angenommen, daß der Grund dafür darin besteht, daß der den Katalysator bedeckende Feststoffpolymerelektrolyt dünn wurde, wenn die alkoholische Lösung des Feststoffpolymerelektrolyten tröpfchenweise zugegeben wurde, was eine einfache Diffusion und Durchdringung des Reaktionsgases zum Ergebnis hat.

35 Fig. 10 zeigt die Stromdichte-Spannung-Charakteristiken der Zellen der repräsentativen Beispiele, in denen die organischen Lösungsmittel mit einer Dielektrizitätszahl von 3—10 eingesetzt wurden, wie etwa bei den Beispielen 6 und 7 der Erfindung, und diejenige der Zellen des Vergleichsbeispiels. Bei den sich von der Zelle F unterscheidenden Zellen wurde jedoch dasselbe organische Lösungsmittel wie bei den Beispielen 1—3 und 7 der Erfindung eingesetzt und die Testergebnisse waren gleich. Die Zellen A, B, C, F und A' der Beispiele der Erfindung zeigten bei 200 mA/cm<sup>2</sup> Zellenspannungen von 0,77 V, 0,73 V, 0,70 V, 0,67 V bzw. 0,78 V.

50 Andererseits zeigte die Zelle X des gemäß dem herkömmlichen Verfahren hergestellten Vergleichsbeispiels eine Zellenspannung von 0,62 V bei 200 mA/cm<sup>2</sup>.

Aus den Ergebnissen des Polarisations-tests geht hervor, daß die unter Verwendung der organischen Lösungsmittel mit einer Dielektrizitätszahl von 3—10 wie in den Beispielen hergestellten erfindungsgemäßen Zellen alle bessere Eigenschaften zeigten als die herkömmliche Zelle X. Darüber hinaus kann festgestellt werden, daß die organischen Lösungsmittel mit einer Dielektrizitätszahl von 5—8 besonders wirksam sind und Butylacetat unter den Gesichtspunkten Sicherheit und Wirtschaftlichkeit am besten geeignet ist.

Wie vorstehend erläutert wurde es durch Aufbau einer Brennstoffzelle unter Verwendung der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Elektrode möglich, eine Feststoffpolymerelektrolyt-Brennstoffzelle zu verwirklichen, die bessere Entladeeigenschaften zeigt.

60 Darüber hinaus wurde beispielsweise bei der Zelle A' die Reaktionsgaszuführbarkeit verbessert und die Zellenspannung erhöht, weil ein zum Erhalt einer Wasserabstoßung mit einem Fluorkohlenstoffpolymer behandeltes Kohlenstoffpulver der Katalysatorschicht zugegeben wurde.

Wenn die Menge des Fluorkohlenstoffpolymers weniger als 25 Gew.% des zum Erhalt einer Wasserabstoßung zu behandelnden Kohlenstoffpulvers beträgt, kann jedoch keine zufriedenstellende Wasserabstoßung erhalten werden und die Ausbildung der Gaszuführkanäle ist ungenügend. Wenn die Menge des Fluorkohlenstoffpolymers mehr als 70 Gew.% des zum Erhalt einer Wasserabstoßung zu behandelnden Kohlenstoffpulvers beträgt, bedeckt das Fluorkohlenstoffpolymer die Oberfläche des Katalysators und die zur Reaktion beitragende Katalysatorfläche nimmt ab.



Fig. 11 zeigt die Beziehung zwischen der zugegebenen Menge des zum Erhalt einer Wasserabstoßung mit PTFE behandelten Kohlenstoffpulvers und der Zellenspannung für die Beispiele 1 und 7 bei 50 und 1000 mA/cm<sup>2</sup>. Die Spannung bei 50 mA/cm<sup>2</sup>, die in einem die Aktivierungsüberspannung beherrschenden Gebiet liegt, fällt etwas ab, wenn die Menge des zum Erhalt einer Wasserabstoßung behandelten Kohlenstoffpulvers 50 Gew.% oder mehr beträgt, die Ausgabe wurde jedoch kaum beeinflusst. Bei 1000 mA/cm<sup>2</sup> stieg die Spannung mit einem Anstieg der Menge des zum Erhalt einer Wasserabstoßung behandelten Kohlenstoffpulvers an, die Zellenspannung fiel jedoch abrupt ab, wenn die Menge 60 Gew.% erreichte.

Tabelle 1

Menge des zum Erhalt einer Wasserabstoßung behandelten Kohlenstoffpulvers (Gew.%)	0	10	20	30	40	50	60
Dicke der Katalysatorschicht (μm)	8	23	24	33	44	52	64

Tabelle 1 zeigt die Dicke der Katalysatorschicht für die jeweiligen Mengen des zum Erhalt einer Wasserabstoßung behandelten Kohlenstoffpulvers. Daraus geht hervor, daß die Dicke der Katalysatorschicht mit einem Anstieg der Menge des zum Erhalt einer Wasserabstoßung behandelten Kohlenstoffpulvers ansteigt.

Weil im Bereich einer niedrigen Stromdichte im wesentlichen kein Abfall der Spannung zu sehen ist, wurde durch die Zugabe des zum Erhalt einer Wasserabstoßung behandelten Pulvers eine Hemmung der Bedeckung des Platinkatalysators mit PTFE ermöglicht, d. h. eine Hemmung der Verringerung der Reaktionsfläche. Darüber hinaus kann gesagt werden, daß die Dicke der Elektrode durch Zugabe des zum Erhalt der Wasserabstoßung behandelten Kohlenstoffpulvers ansteigt, die Gaspermeabilität der Elektrode durch die Ausbildung von Gaskanälen jedoch verbessert wird und die Spannung im Bereich einer hohen Stromdichte von 1000 mA/cm<sup>2</sup> oder mehr ansteigt. Es wird jedoch angenommen, daß die durch Ausbildung der Gaskanäle erhaltene Wirkung aufgrund des Anstiegs der Bedeckung des Platinkatalysators mit PTFE und der Erhöhung der Elektrodenfläche nicht mehr zu beobachten ist, wenn die Menge des zum Erhalt einer Wasserabstoßung behandelten Kohlenstoffpulvers 60 Gew.% oder mehr beträgt, und die Eigenschaften der Zelle als Ergebnis davon verschlechtert werden. Daher zeigt das zum Erhalt einer Wasserabstoßung durch Zugabe eines Fluorkohlenstoffpolymers behandelte Kohlenstoffpulver seine Wirkung, wenn es in einer Menge von 10–50 Gew.% des Kohlenstoffs in dem einen Edelmetallkatalysator tragenden Kohlenstoffpulver zugegeben wird.

Fig. 12 zeigt die Beziehung zwischen der Menge des zum Erhalt einer Wasserabstoßung behandelten Kohlenstoffpulvers und der Spannung für die Zellen G und G'a der Beispiele 8 und 9 bei Stromdichten von 50 und 1000 mA/cm<sup>2</sup>.

Wie in Fig. 11 dargestellt, fiel die Spannung bei 50 mA/cm<sup>2</sup>, die in einem von der Aktivierungsüberspannung beherrschten Bereich liegt, etwas ab, wenn die Menge des zum Erhalt einer Wasserabstoßung behandelten Kohlenstoffpulvers 50 Gew.% oder mehr betrug, die Ausgabe wurde jedoch kaum beeinflusst. Bei 1000 mA/cm<sup>2</sup> stieg die Spannung mit einem Anstieg der Menge des Kohlenstoffpulvers an, aber die Zellenspannung fiel äußerst stark ab, wenn die Menge 60 Gew.% erreichte. Auf Grundlage dieser Ergebnisse kann gesagt werden, daß die Gaskanäle genauso wie in den Beispielen 1 und 7 ohne Bedeckung des Platinkatalysator durch Zugabe des zum Erhalt einer Wasserabstoßung behandelten Kohlenstoffpulvers gebildet wurden und die Gaspermeabilität verbessert wurde. Im übrigen wurden die Eigenschaften aus denselben Gründen wie bei den Beispielen 1 und 7 verschlechtert, wenn die Menge des Kohlenstoffpulvers 60 Gew.% oder mehr betrug. Wie für die Zellen G'b und G'c in diesem Beispiel war die Beziehung zwischen der Spannung und der Menge des zum Erhalt einer Wasserabstoßung behandelten Kohlenstoffpulvers ähnlich derjenigen der Zelle G'a.

## Beispiel 10

Im ersten Schritt der Ausführungsform 2 wurde n-Butylacetat (CH<sub>3</sub>COOH<sub>2</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) als organisches Lösungsmittel mit einer Dielektrizitätszahl von 5,01 verwendet und "5% Nafion solution", hergestellt von Aldrich Chemical Co., Inc. wurde als Feststoffpolymerelektrolyt verwendet. Durch Mischen von 60 g n-Butylacetat mit 1 g des Nafionpolymers wurde eine weiße kolloidale Dispersion hergestellt.

Im zweiten Schritt wurde der dispergierte Feststoffpolymerelektrolyt an der Oberfläche des einen Katalysator tragenden Kohlenstoffpulvers adsorbiert und die oben stehende Flüssigkeit wurde transparent, wenn der resultierenden kolloidalen Dispersion 50 g eines 10–25 Gew.% eines Platinkatalysator tragenden Kohlenstoffpulvers zugegeben wurde. Wenn den Kohlenstoffpulverteilchen, an denen der Feststoffpolymerelektrolyt adsorbiert war mit einem Ultraschalldispersiergerät ein Zusammenstoß miteinander ermöglicht wurde, wurde das adsorbierte Polymer auch an den anderen Kohlenstoffpulverteilchen adsorbiert, wodurch eine Brückenbildungsagglomeration erzeugt wurde und die Dispersion pastenförmig bzw. steif wurde.

Im dritten Schritt wurde die resultierende Paste auf ein Kohlepapiersubstrat, dem 20–60 Gew.% eines

Fluorkohlenstoffpolymers zugegeben wurden (hergestellt von Toray Industries, Inc.) aufgetragen. Die im zweiten Schritt erhaltene Brückenbildungsagglomeration verhinderte das Eindringen des einen Katalysator tragenden Kohlenstoffpulvers in das Kohlepapier und lediglich das Lösungsmittel wurde entfernt und filtriert, wodurch die Formung einer Katalysatorschicht auf der Oberfläche des Substrats ermöglicht wurde.

Im vierten Schritt wurden die oben angegebenen Elektroden durch Einsatz eines Drucks von 5–100 kg/cm<sup>2</sup> bei 120–200°C zur Herstellung einer Zelle H auf beiden Seiten Nafionmembran, hergestellt von DuPont de Nemours, E. I. Co., einer Heißpressung unterzogen.

Genauso wie die Zelle H wurden Zellen I-K hergestellt, außer daß die in Tabelle 2 dargestellten Materialien anstelle des Butyl-n-Acetats (mit einer Dielektrizitätszahl von 5,01) als organisches Lösungsmittel im ersten Schritt verwendet wurden.

Tabelle 2

Organische Lösungsmittel	Dielektrizitätszahl	zum Erhalt einer Wasserabstoßung behandeltes Kohlenstoffpulver	
		Zugabe	keine Zugabe
n-Butylacetat	5,01	Zelle H	Zelle Y
Tetrahydrofuran	7,58	Zelle I	Zelle I'
Methylamylketon	9,77	Zelle J	Zelle J'
n-Buttersäure	3,44	Zelle K	Zelle K'

Bei diesem Beispiel wurde n-Butylacetat als typisches Beispiel für organische Lösungsmittel mit einer Dielektrizitätszahl von 3 bis 10 verwendet. Der Dispersionszustand der kolloidalen Dispersion ändert sich in Abhängigkeit von dem Unterschied der Kohlenstoffkettenlänge des Lösungsmittels und wenn die Dispersion des Feststoffpolymerelektrolyten organischen Lösungsmitteln mit einer Dielektrizitätszahl von mehr als 10, wie etwa n-Octanol, Ethylenglycol und Glycerin mit Dielektrizitätszahlen von 10, 34, 37,7 bzw. 42,5 zugegeben wurde, wurden keine kolloidalen Dispersionen hergestellt.

Wenn die Dispersion des Feststoffpolymerelektrolyts organischen Lösungsmitteln mit einer Dielektrizitätszahl von weniger als 3, wie etwa n-Hexan, Benzol, Toluol, p-Xylol und Dodecan mit Dielektrizitätszahlen von 1,89, 2,28, 2,38, 2,27 bzw. 2,02 zugegeben wurde, erzeugte der Feststoffpolymerelektrolyt einen weißen Niederschlag und die Polarisationsseigenschaften der Zellen konnten kaum ermittelt werden.

Die Dielektrizitätszahl ändert sich in Abhängigkeit von der Temperatur und daher werden die im Hinblick auf diese Erfindung erwähnten Werte der Dielektrizitätszahl grundsätzlich durch diejenigen Werte dargestellt, die bei 20–25°C gemessen und in allgemeinen Handbüchern angegeben werden.

## Beispiel 11

Zellen I-L wurden genauso hergestellt wie die Zelle H, außer daß anstelle des Butyl-n-Acetats ( $\text{CH}_3\text{COOCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ , Ester) die in Tabelle 3 gezeigten Materialien als organisches Lösungsmittel im ersten Schritt verwendet wurden. Die Zellen I, J und K entsprachen denjenigen in Beispiel 10.

Tabelle 3

		zum Erhalt einer Wasserabstoßung behandeltes Kohlenstoffpulver	
		Zugabe	keine Zugabe
Ester	n-Butylacetat	Zelle H	Zelle Y
Ester	Tetrahydrofuran	Zelle I	Zelle I'
Ketone	Methylamylketon	Zelle J	Zelle J'
Amine	n-Butylamin	Zelle L	Zelle L'
Carboxyl-säuren	n-Buttersäure	Zelle K	Zelle K'

Bei diesem Beispiel wurde n-Butylacetat als organisches Ester-Lösungsmittel verwendet. Der Dispersionszustand der kolloidalen Dispersion änderte sich in Abhängigkeit von dem Unterschied der Kohlenstoffkettenlänge des Lösungsmittels und wenn die Dispersion des Feststoffpolymerelektrolyten einem Esterlösungsmittel zugegeben wurde, in dem die an eine polare Gruppe gebundene Kohlenstoffkette 8 oder mehr Kohlenstoffatome aufwies, wie etwa 2-Ethylhexylacrylat, erzeugte der Feststoffpolymerelektrolyt einen weißen Niederschlag und die Gleichmäßigkeit der Adsorption an dem Kohlenstoffpulver im zweiten Schritt wurde verschlechtert. Als Ergebnis war die Dispersion des Feststoffpolymerelektrolyten minderwertig und die Polarisationsseigenschaften der Zelle konnten kaum erfaßt werden.

Darüber hinaus wurde in den oben angegebenen Beispielen Tetrahydrofuran als organisches Ether-Lösungsmittel verwendet. Der Dispersionszustand der kolloidalen Dispersion änderte sich in Abhängigkeit vom Unterschied der Kohlenstoffkettenlänge des Lösungsmittels und wenn die Dispersion des Feststoffpolymerelektrolyten einem Ether-Lösungsmittel zugegeben wurde, in dem die an eine polare Gruppe gebundene Kohlenstoffkette 2 oder weniger Kohlenstoffatome aufwies, wie etwa Diethylether, wurde kein Kolloid erzeugt.

Darüber hinaus erzeugte der Feststoffpolymerelektrolyt einen weißen Niederschlag, wenn die Dispersion des Feststoffpolymerelektrolyten einem Ether-Lösungsmittel zugegeben wurde, in dem die an eine polare Gruppe gebundene Kohlenstoffkette 6 oder mehr Kohlenstoffatome aufwies, und die Polarisationsseigenschaften der Zelle konnten kaum erfaßt werden.

In den oben angegebenen Beispielen wurde Methylamylketon als organisches Keton-Lösungsmittel verwendet. Der Dispersionszustand des Kolloids änderte sich in Abhängigkeit von dem Unterschied der Kohlenstoffkettenlänge des Lösungsmittels und wenn die Dispersion des Feststoffpolymerelektrolyten einem Keton-Lösungsmittel zugegeben wurde, in dem die an eine polare Gruppe gebundene Kohlenstoffkette 3 oder weniger Kohlenstoffatome aufwies, wie etwa Methylethylketon oder Methylpropylketon wurde keine kolloidale Dispersion erzeugt.

Wenn die Dispersion des Feststoffpolymerelektrolyten einem Keton-Lösungsmittel zugegeben wurde, in dem die an eine polare Gruppe gebundene Kohlenstoffkette 9 oder mehr Kohlenstoffatom aufwies, wie etwa Methyl-n-Nonylketon, erzeugte der Feststoffpolymerelektrolyt einen weißen Niederschlag und die Polarisationsseigenschaften der Zelle konnten kaum erfaßt werden.

Darüber hinaus wurde in den oben angegebenen Beispielen n-Butylamin als organisches Amin-Lösungsmittel verwendet. Der Dispersionszustand des Kolloids änderte sich in Abhängigkeit vom Unterschied der Kohlenstoffkettenlänge des Lösungsmittels und wenn die Dispersion des Feststoffpolymerelektrolyten einem Amin-Lösungsmittel zugegeben wurde, in dem die an eine polare Gruppe gebundene Kohlenstoffkette 6 oder mehr Kohlenstoffatome aufwies, wie Cyclohexylamin, erzeugte der Feststoffpolymerelektrolyt einen weißen Niederschlag und die Polarisationsseigenschaften der Zelle konnten kaum ermittelt werden.

Darüber hinaus wurde in dem oben angegebenen Beispiel n-Buttersäure als organisches Carboxylsäure-Lösungsmittel verwendet. Der Dispersionszustand der kolloidalen Lösung änderte sich in Abhängigkeit vom Unterschied der Kohlenstoffkettenlänge des Lösungsmittels und wenn die Dispersion des Feststoffpolymerelektrolyten einem Carboxylsäure-Lösungsmittel zugegeben wurde, in dem die an eine polare Gruppe gebundene Kohlenstoffkette 7 oder mehr Kohlenstoffatome aufwies, wie etwa Octansäure, erzeugte der Feststoffpolymerelektrolyt einen weißen Niederschlag und die Polarisationsseigenschaften der Zelle konnten kaum ermittelt werden.

Als alternative organische Lösungsmittel wurden Alkohole und Glykole, wie etwa Isopropylalkohol, Ethylenglykol und Decylalkohol verwendet, aber mit keinem dieser Lösungsmittel wurde ein Kolloid erzeugt und die Wirkungen der Erfindung konnten nicht erhalten werden.

Darüber hinaus erzeugte der Feststoffpolymerelektrolyt einen weißen Niederschlag, wenn die Dispersion des Feststoffpolymerelektrolyten organischen Lösungsmitteln ohne polare Gruppe, wie etwa Hexan, Toluol, Dodecan, Cyclohexan, Benzol, Naphta und Kerosin zugegeben wurde, und die Dispersion des Feststoffpolymerelektrolyten war schlecht und die Polarisationsseigenschaften der Zellen konnten kaum ermittelt werden.

#### Vergleichsbeispiel 2

Zur Überprüfung der Wirkung des zum Erhalt einer Wasserabstoßung behandelten Kohlenstoffpulvers wurde eine Zelle Y durch Verbinden mit einer Feststoffpolymermembran hergestellt, genauso wie in Beispiel 10, außer daß kein Kohlenstoffpulver zugegeben wurde. Darüber hinaus wurden Zellen I', J', K' und L' genauso hergestellt wie die Zelle Y, außer daß die in den Tabellen 2 und 3 dargestellten Materialien verwendet wurden.

#### Vergleichsbeispiel 3

Ein Beispiel für die Herstellung von Feststoffpolymerelektrolyt-Brennstoffzellen mit der herkömmlichen Technik wird nachstehend dargestellt:

Zunächst wurde ein 10–25 Gew.% eines Platinkatalysators tragendes Kohlenstoffpulver mit einem zum Erhalt einer Wasserabstoßung durch Zugabe von 25–70 Gew.% PTFE behandelten Kohlenstoffpulver gemischt.

Das resultierende Mischpulver für eine Katalysatorschicht wurde auf ein Kohlepapier gesprüht, dem 20–60 Gew.% eines Fluorkohlenstoffpolymers zugegeben worden waren, und dieses Kohlepapier wurde zur Herstellung einer Elektrode bei 340–380°C unter einem Druck von 5–20 kg/cm<sup>2</sup> einer Heißpressung unterzogen.

Die Zugabe des Feststoffpolymerelektrolyten zu dieser Elektrode wurde durch Auftragen einer durch Mischen von 2 ml Isopropylalkohol mit 0,05 bis 1,5 g einer Nafionlösung hergestellten Lösung auf die Katalysatorschicht der Elektrode, wobei mit einer Pumpe ein Sog von der Seite des Kohlepapiers erzeugt wurde, und Trocknen der Beschichtung ausgeführt. Die so hergestellte Elektrode wurde zur Herstellung einer Zelle X genau so wie im Beispiel 10 mit einer Feststoffpolymermembran verbunden.

Unter Verwendung der Zellen H-L, H'-L', X und Y gemäß den oben angegebenen Beispielen und Vergleichsbeispielen wurden für eine Messung vorgesehene Zellen der in Fig. 8 dargestellten Art hergestellt.

In Fig. 8 bezeichnet 10 eine Feststoffpolymerelektrolytmembran. Bei den oben angegebenen Beispielen und Vergleichsbeispielen wurde eine "Nafion 117 membrane", hergestellt von DuPont de Nemours, E. I., Co., als Feststoffpolymerelektrolytmembran 10 verwendet. In Fig. 8 bezeichnen 16 und 17 eine negative Elektrode bzw. eine positive Elektrode. Die Menge des zugegebenen Feststoffpolymerelektrolyten betrug für beide Elektroden 1,0 mg/cm<sup>2</sup> pro sichtbare Elektrodenfläche. Dieselben Wirkungen wurden durch Zugabe des Elektrolyten im Bereich von 0,1 bis 3,0 mg/cm<sup>2</sup> erhalten. Die Platinmenge betrug, in ähnlicher Weise durch das Gewicht pro Elektrodenfläche ausgedrückt, 0,5 mg/cm<sup>2</sup>. Der Entladungstest wurde durch Zufuhr eines bei 60°C befeuchteten Wasserstoffgases zur Seite der negativen Elektrode und eines bei 60°C befeuchteten Sauerstoffgases zur Seite der positiven Elektrode, jeweils von einem Zelleneinlaß zu einem Zellenauslaß, ausgeführt.

Fig. 13 zeigt die Stromdichte-Spannung-Charakteristiken der Zellen H, X und Y des Beispiels 10 und der Vergleichsbeispiele. Die erfindungsgemäße Zelle H zeigt eine Zellenspannung von 0,37 V bei 1100 mA/cm<sup>2</sup>. Auf der anderen Seite zeigte die Zelle Y gemäß dem Vergleichsbeispiel 2, der kein zum Erhalt einer Wasserabstoßung behandeltes Kohlenstoffpulver zugegeben worden war, eine Zellenspannung von 0,09 V bei 1100 mA/cm<sup>2</sup>. Wie bei Zelle X gemäß dem Vergleichsbeispiel 3 konnte keine Entladung bei 1100 mA/cm<sup>2</sup> ausgeführt werden.

Tabelle 4 zeigt die Zellenspannungen der Zellen I, J, K und N gemäß den Beispielen 10 und 11 der Erfindung und der Zellen I', J', K' und N' gemäß dem Vergleichsbeispiel 2 bei 50 mA/cm<sup>2</sup> und 900 mA/cm<sup>2</sup>. Bei 50 mA/cm<sup>2</sup> konnte kein Unterschied aufgrund der Zugabe des zum Erhalt einer Wasserabstoßung behandelten Kohlenstoffpulvers beobachtet werden, bei 900 mA/cm<sup>2</sup> zeigten die unter Zugabe des Kohlenstoffpulvers hergestellten Zellen jedoch eine höhere Zellenspannung. Die Zelle X gemäß dem Vergleichsbeispiel 3 konnte auch bei 900 mA/cm<sup>2</sup> nicht entladen werden.

Tabelle 4

	Zellenspannung bei 50 mA/cm <sup>2</sup>	Zellenspannung bei 900 mA/cm <sup>2</sup>
Zelle H		
Zelle I	0,80 V	0,35 V
Zelle J	0,78 V	0,32 V
Zelle L	0,74 V	0,28 V
Zelle K	0,77 V	0,30 V
Zelle Y		
Zelle I'	0,80 V	0,22 V
Zelle J'	0,785 V	0,15 V
Zelle L'	0,75 V	0,08 V
Zelle K'	0,78 V	0,10 V

Aus den Ergebnissen des Polarisations-tests für die oben angegebenen Zellen geht hervor, daß die Zellen gemäß den Beispielen 10 und 11 der Erfindung alle bessere Eigenschaften zeigten als die herkömmlichen Zellen.

Wie vorstehend erläutert, wurde es durch Aufbau einer die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Elektrode verwendenden Brennstoffzelle ermöglicht, eine Feststoffpolymerelektrolyt-Brennstoffzelle zu verwirklichen, die bessere Entladeeigenschaften zeigt. Es wird angenommen, daß das auf die folgenden zwei Effekte zurückzuführen ist, nämlich daß der Feststoffpolymerelektrolyt gleichmäßiger an der Oberfläche des Katalysators adsorbiert wird, um so die wirksame Reaktionsfläche zu erhöhen und daß die Fähigkeit zur Protonenzufuhr zum Katalysator verbessert wird. Es wird angenommen, daß aufgrund dieser beiden Effekte die Aktivierungsüberspannung und die Konzentrationsüberspannung zur Protonenzufuhr verringert wird, wodurch die Eigenschaften verbessert werden.

Darüber hinaus wird angesichts des Ergebnisses, das die Zellenspannungen der Beispiele der Erfindung im Bereich einer hohen Stromdichte verglichen mit der Zelle gemäß dem Vergleichsbeispiel 2, der kein zum Erhalt einer Wasserabstoßung behandeltes Kohlenstoffpulver zugegeben wurde, verbessert war, angenommen, daß der Reaktionsgaszufuhrkanal in den Fällen der Beispiele der Erfindung durch Zugabe des zum Erhalt einer Wasserabstoßung behandelten Kohlenstoffpulvers gemäß der Darstellung in Fig. 2 ausgebildet war, als Ergebnis davon die Fähigkeit zur Gaszuführung verbessert ist, die Konzentrationsüberspannung des Reaktionsgases abnimmt und die Zellenspannung verringert wird.

Wenn die Menge des Fluorkohlenstoffpolymers weniger als 25 Gew.% des zum Erhalt einer Wasserabstoßung zu behandelnden Kohlenstoffpulvers beträgt, kann keine zufriedenstellende Wasserabstoßung erhalten werden und die Ausbildung des Gaszufuhrkanals ist ungenügend. Wenn die Menge des Fluorkohlenstoffpolymers mehr als 70 Gew.% des zum Erhalt einer Wasserabstoßung zu behandelnden Kohlenstoffpulvers beträgt, bedeckt das Fluorkohlenstoffpolymer die Oberfläche des Katalysators und die zur Reaktion beitragende Katalysatorfläche nimmt ab.

Fig. 14 zeigt die Beziehung zwischen der Menge des zum Erhalt einer Wasserabstoßung behandelten Kohlenstoffpulvers und der Spannung für die Zelle H gemäß Beispiel 10 der Erfindung bei unterschiedlichen Stromdichten.

Die Spannung bei 50 mA/cm<sup>2</sup>, die in dem von der Aktivierungsüberspannung beherrschten Gebiet liegt, zeigte keine Änderung, bevor die Menge 50% erreichte und nahm bei 50% ab. Daher wird angenommen, daß der Katalysator nicht mit dem zum Erhalt einer Wasserabstoßung behandelten Kohlenstoffpulver bedeckt war, wenn die Menge weniger als 50% betrug.

Der optimale Bereich für das zum Erhalt einer Wasserabstoßung behandelte Kohlenstoffpulver liegt ersichtlich im Bereich einer hohen Stromdichte und bei 1100 mA/cm<sup>2</sup> lag die Wirkung ersichtlich im Bereich von 10% oder mehr und weniger als 50%, verglichen mit dem Fall, in dem kein zum Erhalt einer Wasserabstoßung behandeltes Kohlenstoffpulver zugegeben wurde.

In Fig. 14 ist auch der Einfluß des zum Erhalt einer Wasserabstoßung behandelten Kohlenstoffpulvers auf die Dicke der Katalysatorschicht dargestellt. Ersichtlicherweise steigt die Dicke der Katalysatorschicht mit einem Anstieg der Menge des zum Erhalt einer Wasserabstoßung behandelten Kohlenstoffpulvers an.

In den erfindungsgemäßen Beispielen wurde im wesentlichen kein Abfall der Spannung im Gebiet einer geringen Stromdichte beobachtet und daher wurde keine Bedeckung des Platinkatalysators mit PTFE, d. h. keine erhebliche Verringerung der Reaktionsfläche aufgrund der Zugabe des zum Erhalt einer Wasserabstoßung behandelten Kohlenstoffpulvers beobachtet. Darüber hinaus nahm die Dicke der Elektrode durch Zugabe des zum Erhalt einer Wasserabstoßung behandelten Kohlenstoffpulvers zu, aber es kann gesagt werden, daß die Wirkung der Bildung von Gaszufuhrkanälen besonders groß ist, weil die Spannung im Bereich einer hohen Stromdichte anstieg. Wenn die Menge des zum Erhalt einer Wasserabstoßung behandelten Kohlenstoffpulvers jedoch zu groß wird, wird die Wirkung der Bildung der Gaszufuhrkanäle durch die Bedeckung des Platinkatalysators mit PTFE und durch den Dickenanstieg der Elektrode überdeckt und die Eigenschaften werden verschlechtert. Daher beträgt die optimale Menge für das zum Erhalt einer Wasserabstoßung durch Zugabe von Fluorkohlenstoffpolymeren behandelte Kohlenstoffpulver 10 Gew.% oder mehr und weniger als 50 Gew.%, bezogen auf den Kohlenstoff in dem einen Edelmetallkatalysator tragenden Kohlenstoffpulver.

Darüber hinaus werden die organischen Lösungsmittel vorteilhafterweise in einer solchen Menge zugegeben, daß die feinere kolloidale Dispersion hergestellt werden kann und für die Beispiele der Erfindung sind repräsentative Mengenwerte angegeben, wobei diese jedoch nicht die mit der Erfindung erhaltene Wirkung einschränken.

Als typischen Beispiel für die organischen Ester-Lösungsmittel wurde n-Butylacetat verwendet, es können jedoch alle Lösungsmittel dieser Art verwendet werden, die eine Estergruppe und eine Kohlenstoffkette mit 1—7 Kohlenstoffatomen aufweisen, und ähnliche Effekte können durch Einsatz mindestens eines der folgenden Lösungsmittel erhalten werden: Propylformiat, Butylformiat, Isobutylformiat, Ethylacetat, Propylacetat, Isopropylacetat, Allylacetat, Isobutylacetat, Pentylacetat, Isopentylacetat, Methylpropionat, Ethylpropionat, Propylpropionat, Methylacrylat, Butylacrylat, Isobutylacrylat, Methylbutyrat, Methylisobutyryl, Ethylisobutyryl, Methylmethacrylat, Propylbutyrat, Isopropylisobutyryl, 2-Ethoxyethyletheracetat, 2-(2-ethoxyethoxy) Ethylacetat, usw.

Als typisches Beispiel für die organischen Ether-Lösungsmittel wurde Tetrahydrofuran verwendet, es kann jedoch jedes Lösungsmittel dieser Art eingesetzt werden, das eine Ethergruppe und eine Kohlenstoffkette mit 3—5 Kohlenstoffatomen im Molekül aufweist und ähnliche Effekte können durch Einsatz mindestens eines der folgenden Lösungsmittel erhalten werden: Dipropylether, Dibutylether, Ethylenglycol, Dimethylether, Ethylenglycol-Diethylether, Tripropylenglycol-Monomethylether, Tetrahydropyran usw.

Als typisches Beispiel für organische Keton-Lösungsmittel wurde Methylamylketon verwendet, aber jedes Lösungsmittel dieser Art kann eingesetzt werden, das eine Ketongruppe und eine Kohlenstoffkette mit 4—8 Kohlenstoffatomen im Molekül aufweist und ähnliche Effekte werden auch durch Verwendung mindestens eines der folgenden Lösungsmittel erhalten: Methylbutylketon, Methylisobuthylketon, Methylhexylketon, Dipropylketon usw.

Als typischen Beispiel für die organischen Amin-Lösungsmittel wurde n-Butylamin verwendet, aber jedes Lösungsmittel dieser Art kann verwendet werden, das eine Aminogruppe und eine Kohlenstoffkette mit 1—5 Kohlenstoffatomen im Molekül aufweist und ähnliche Wirkungen werden auch unter Verwendung mindestens eines der folgenden Lösungsmittel erhalten: Isopropylamin, Isobutylamin, Tert-Butylamin, Isopentylamin, Diethylamin usw.

Als typisches Beispiel für die organischen Carboxylsäure-Lösungsmittel wurde n-Buttersäure verwendet, es kann jedoch jedes Lösungsmittel dieser Art verwendet werden, das eine Carboxylgruppe und eine Kohlenstoffkette mit 1—6 Kohlenstoffatomen im Molekül aufweist und ähnliche Effekte werden auch unter Verwendung mindestens eines der folgenden Lösungsmittel erhalten: Essigsäure, Propionsäure, Valeriansäure, Kapronsäure, Heptansäure usw.

Die organischen Lösungsmittel werden vorteilhafterweise in einer solchen Menge zugegeben, die die Herstellung der feineren kolloidalen Dispersion ermöglicht, die bei den oben angegebenen Beispiel verwendeten Mengen stellen jedoch lediglich repräsentative Werte dar und beschränken in keiner Weise die Wirkung der Erfindung.

In den Zellen der Beispiele wurde PTFE als Wasserabstoßungsmittel verwendet, dieselben Wirkungen können jedoch durch Verwendung irgendeines eine Wasserabstoßung und eine Säurebeständigkeit aufweisenden Kunststoffs erhalten werden und daher ist die Erwähnung von PTFE in keiner Weise einschränkend. Beispielsweise können auch Tetrafluoroethylen/Hexafluorpropylen-Copolymere, Tetrafluoroethylen/Perfluoroalkylvinylether-Copolymere, Tetrafluoroethylen/Ethylen-Copolymere usw. eingesetzt werden.

Darüber hinaus wurde in den oben angegebenen Beispielen "5% Nafion solution", hergestellt von Aldrich Chemical Co., Inc., als typischen Beispiel für die Copolymere aus Tetrafluoroethylen und Perfluorovinylether aufweisenden Polymere als Feststoffpolymerelektrolyt eingesetzt. Der Feststoffpolymerelektrolyt ist jedoch nicht auf denjenigen der Beispiele eingeschränkt, solange er eine Protonenaustauschgruppe aufweist, und ähnliche Effekte können auch unter Verwendung von Polymeren mit einer unterschiedlichen Molekülstruktur erhalten werden. Beispielsweise können auch Polymere mit Perfluorovinylether, Polymere, die sich hinsichtlich der Länge einer Molekülseitenkette unterscheiden oder Copolymere aus Styrol und Vinylbenzol verwendet werden.

Darüber hinaus wurde für die oben angegebenen Beispiel eine Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle gewählt, es ist jedoch möglich, die Erfindung für Brennstoffzellen einzusetzen, die aus Methanol, natürlichen Gasen, Naphta usw. erhaltenen modifizierten Wasserstoff als Brennstoff einsetzen, für diejenigen, bei denen Luft als Oxidationsmittel eingesetzt wird, und für Flüssigbrennstoffzellen, bei denen Methanol direkt als Brennstoff eingesetzt wird. Zusätzlich können der Feststoffpolymerelektrolyt und die Elektroden, die erfindungsgemäß miteinander verbunden sind, effektiv für Generatoren oder Reinigungsgeräte für Gase, wie etwa Sauerstoff, Ozon und Wasserstoff und auch für verschiedenartige Gassensoren, wie etwa Sauerstoffsensoren und Alkohol-

sensoren, eingesetzt werden.

Wie vorstehend erläutert, kann erfindungsgemäß der Kontakt zwischen dem Feststoffpolymerelektrolyten und dem Katalysator und der Dispersionszustand dieser Bestandteile in der Elektrode verbessert werden und die drei Kanäle, nämlich der von den Poren zwischen den Kohlenstoffpulverteilen ausgebildete Gaskanal, der ein Kanal zur Zufuhr des Brennstoffgases, wie etwa Wasserstoff, oder des oxidierenden Gases, wie etwa Sauerstoff, ist, der durch den wäßrigen Feststoffpolymerelektrolyt ausgebildete Protonenkanal und der durch die Verbindung der Kohlenstoffpulverteile miteinander ausgebildete Elektronenkanal, innerhalb derselben Katalysatorschicht sehr eng beieinander ausgebildet werden und die Reaktionsfläche steigt an.

Demgemäß werden die Zufuhr des Wasserstoffgases und des Sauerstoffgases und die Übertragung von Protonen und Elektronen gleichmäßig und über einen weiten Bereich ausgeführt und daher wird die Bereitstellung einer Feststoffpolymerelektrolyt-Brennstoffzelle ermöglicht, die bessere Entladungseigenschaften zeigt.

Darüber hinaus kann eine Feststoffpolymerelektrolyt-Brennstoffzelle mit herausragenden Entladungseigenschaften in einem Bereich hoher Stromdichten verwirklicht werden, indem der Gaskanal ohne übermäßige Bedeckung der Katalysatoranteile durch Zugabe eines zum Erhalt einer Wasserabstoßung mit einem Fluorkohlenstoffpolymer behandelten Kohlenstoffpulvers ausgebildet wird.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen einer Feststoffpolymerelektrolyt-Brennstoffzelle mit den Schritten:  
Dispergieren eines einen Edelmetallkatalysator tragenden Kohlenstoffpulvers in einem organischen Lösungsmittel zum Erhalt einer Dispersion,  
Mischen der resultierenden Dispersion mit einer alkoholischen Lösung eines Feststoffpolymerelektrolyten zur Herstellung eines Kolloids des Feststoffpolymerelektrolyten und zum gleichzeitigen Erhalt einer Mischlösung, in der das Kolloid an dem Kohlenstoffpulver adsorbiert ist,  
Auftragen der Mischlösung auf eine Seite einer Gasdiffusionsschicht zur Herstellung einer Elektrode und Andrücken der resultierenden Elektrode auf mindestens eine Seite einer Feststoffpolymerelektrolytmembran zur Vereinigung dieser Elemente.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das organische Lösungsmittel eine sich von einer Hydroxylgruppe unterscheidende polare Gruppe aufweist, wobei die Anzahl der Kohlenstoffatome der an diese polare Gruppe gebundenen Kohlenstoffkette 1–8 beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem das organische Lösungsmittel mindestens ein Lösungsmittel mit einer Estergruppe im Molekül und einer Kohlenstoffkette mit 1–7 Kohlenstoffatomen aufweist.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem das organische Lösungsmittel mindestens 1 Lösungsmittel mit einer Ethergruppe und einer Kohlenstoffkette mit 3–5 Kohlenstoffatomen im Molekül aufweist.
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 7, bei dem das organische Lösungsmittel mindestens ein Lösungsmittel einer Carbonylgruppe und einer Kohlenstoffkette mit 4–8 Kohlenstoffatomen aufweist.
6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem das organische Lösungsmittel mindestens ein Lösungsmittel mit einer Aminogruppe und einer Kohlenstoffkette mit 1–5 Kohlenstoffatomen im Molekül aufweist.
7. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem das organische Lösungsmittel mindestens ein Lösungsmittel mit einer Carboxylgruppe und einer Kohlenstoffkette mit 1–6 Kohlenstoffatomen im Molekül aufweist.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das organische Lösungsmittel mindestens ein Lösungsmittel mit einer Dielektrizitätszahl von 3–10 aufweist.
9. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 8, bei dem die alkoholische Lösung des Feststoffpolymerelektrolyten der Dispersion unter Rühren tropfenweise zugegeben wird.
10. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 8, das zusätzlich einen Schritt der Zugabe eines zur Herstellung einer Wasserabstoßung mit einem Fluorkohlenstoffpolymer behandelten Kohlenstoffpulvers aufweist.
11. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem das zum Erhalt einer Wasserabstoßung behandelte Kohlenstoffpulver in einer Menge von 10–50 Gew.% bezogen auf das einen Edelmetallkatalysator tragende Kohlenstoffpulver zugegeben wird und das Fluorkohlenstoffpolymer für die Wasserabstoßungsbehandlung in einer Menge von 25–70 Gew.% auf Grundlage der Gesamtmenge enthält.
12. Verfahren zum Herstellen einer Feststoffpolymerelektrolyt-Brennstoffzelle mit den Schritten:  
Mischen eines organischen Lösungsmittels mit einer alkoholischen Lösung eines Feststoffpolymerelektrolyten zum Erhalt einer kolloidalen Dispersion, in der ein Kolloid des Feststoffpolymerelektrolyten hergestellt und dispergiert ist,  
Zugabe eines einen Edelmetallkatalysator tragenden Kohlenstoffpulvers zu der resultierenden kolloidalen Dispersion zum Erhalt einer Mischlösung, in der das Kolloid des Feststoffpolymerelektrolyten an der Oberfläche des Kohlenstoffpulvers adsorbiert ist,  
Zugabe eines zum Erhalt einer Wasserabstoßung mit einem Fluorkohlenstoffpolymer behandelten Kohlenstoffpulvers zu der Mischlösung,  
Auftragen der Mischlösung auf eine Seite einer Gasdiffusionsschicht zur Herstellung einer Elektrode und Andrücken der resultierenden Elektrode auf mindestens eine Seite einer Feststoffpolymerelektrolyt-Membran zur Vereinigung dieser Elemente.
13. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem das organische Lösungsmittel eine sich von einer Hydroxylgruppe unterscheidende polare Gruppe aufweist und die Anzahl der Kohlenstoffatome in der an diese polare Gruppe gebundenen Kohlenstoffkette 1–8 beträgt.
14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, bei dem das organische Lösungsmittel mindestens ein Lösungsmittel mit einer Estergruppe und einer Kohlenstoffkette mit 1–7 Kohlenstoffatomen im Molekül aufweist.
15. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, bei dem das organische Lösungsmittel mindestens ein Lösungsmittel



tel mit einer Ethergruppe und einer Kohlenstoffkette mit 3—5 Kohlenstoffatomen im Molekül aufweist.

16. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, bei dem das organische Lösungsmittel mindestens ein Lösungsmittel mit einer Carbonylgruppe und einer Kohlenstoffkette mit 4—8 Kohlenstoffatomen im Molekül aufweist.

17. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, bei dem das organische Lösungsmittel mindestens ein Lösungsmittel mit einer Aminogruppe und einer Kohlenstoffkette mit 1—5 Kohlenstoffatomen im Molekül aufweist.

18. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, bei dem das organische Lösungsmittel mindestens ein Lösungsmittel mit einer Carboxylgruppe und einer Kohlenstoffkette mit 1—6 Kohlenstoffatom im Molekül aufweist.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 18, bei dem das organische Lösungsmittel mindestens ein Lösungsmittel mit einer Dielektrizitätszahl von 3—10 aufweist.

20. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem das zum Erhalt einer Wasserabstoßung behandelte Kohlenstoffpulver in einer Menge von 10—50 Gew.%, bezogen auf das den Edelmetallkatalysator tragende Kohlenstoffpulver zugegeben wird und das Fluorkohlenstoffpolymer in einer Menge von 25—70 Gew.% bezogen auf die Gesamtmenge enthält.

---

Hierzu 15 Seite(n) Zeichnungen

---

- Leerseite -

FIG.1

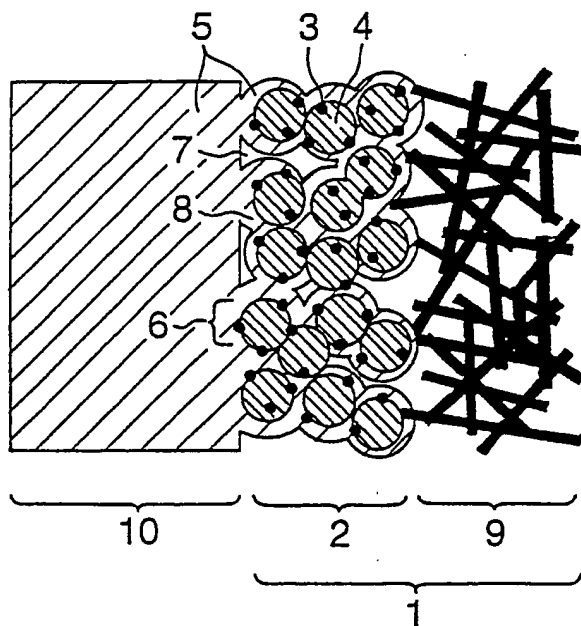


FIG.2

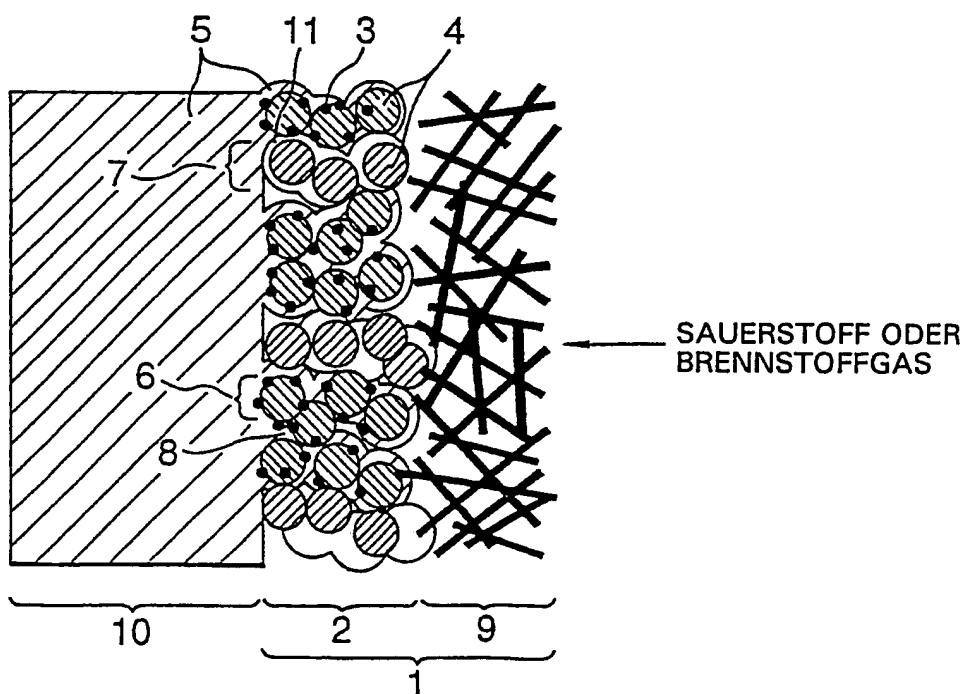


FIG.3

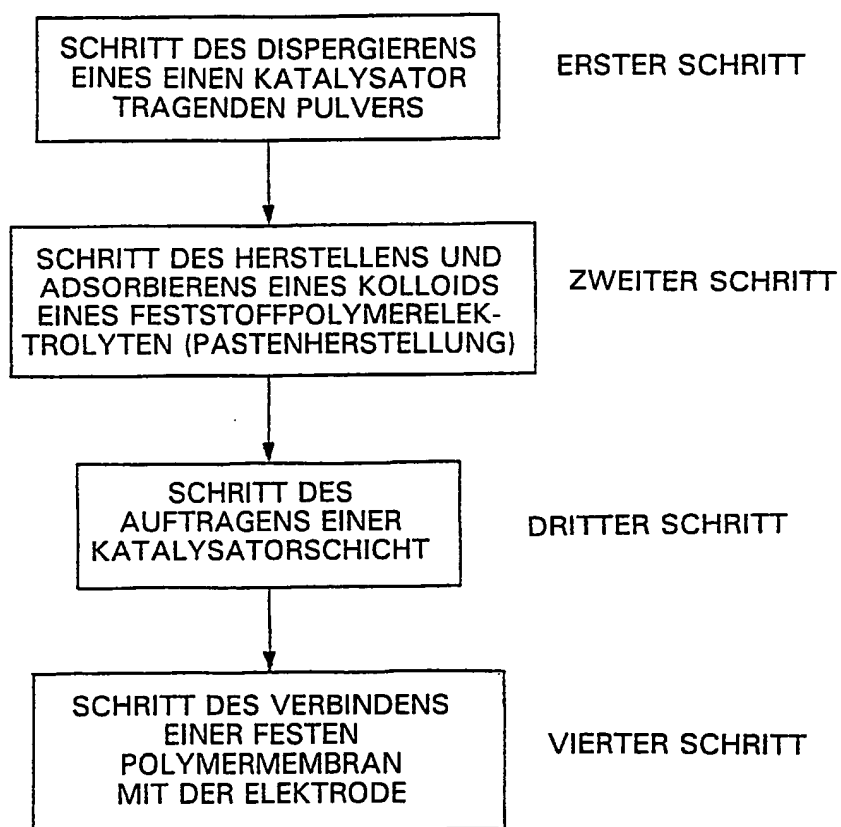


FIG.4a

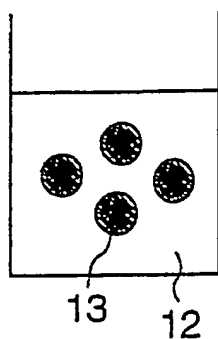


FIG.4b

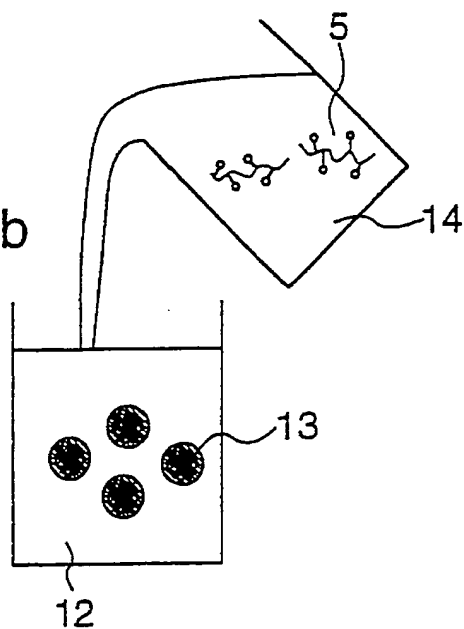


FIG.4c

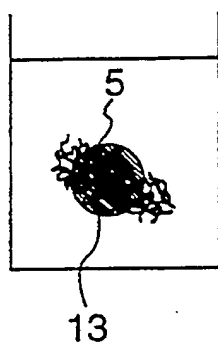


FIG.4d

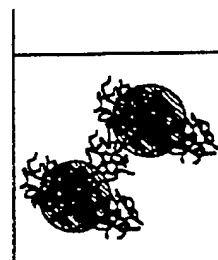
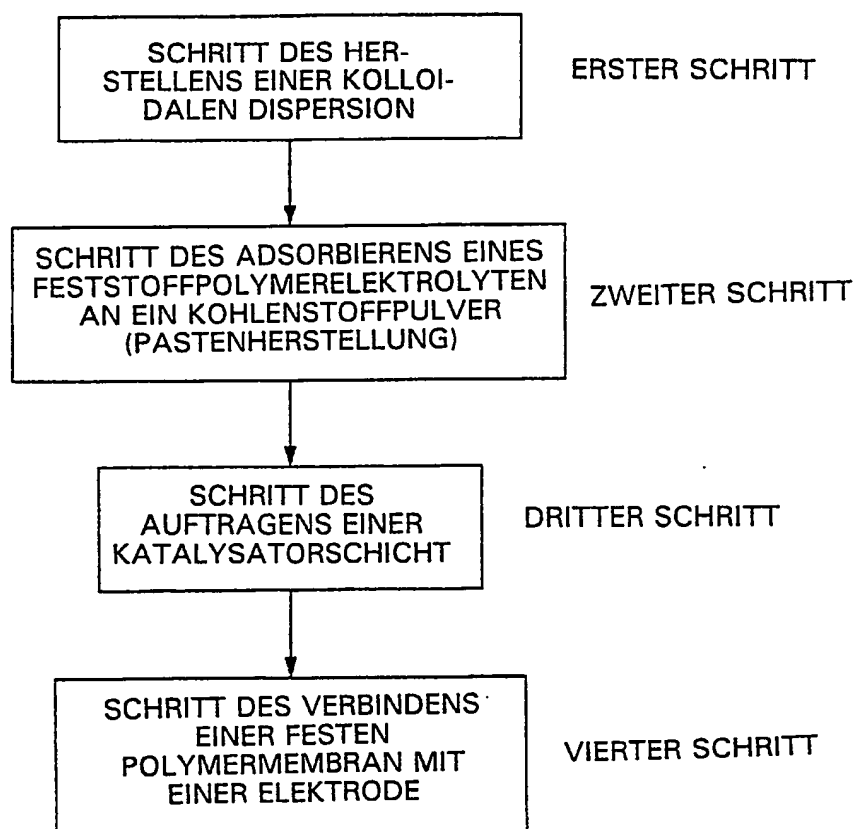


FIG.5



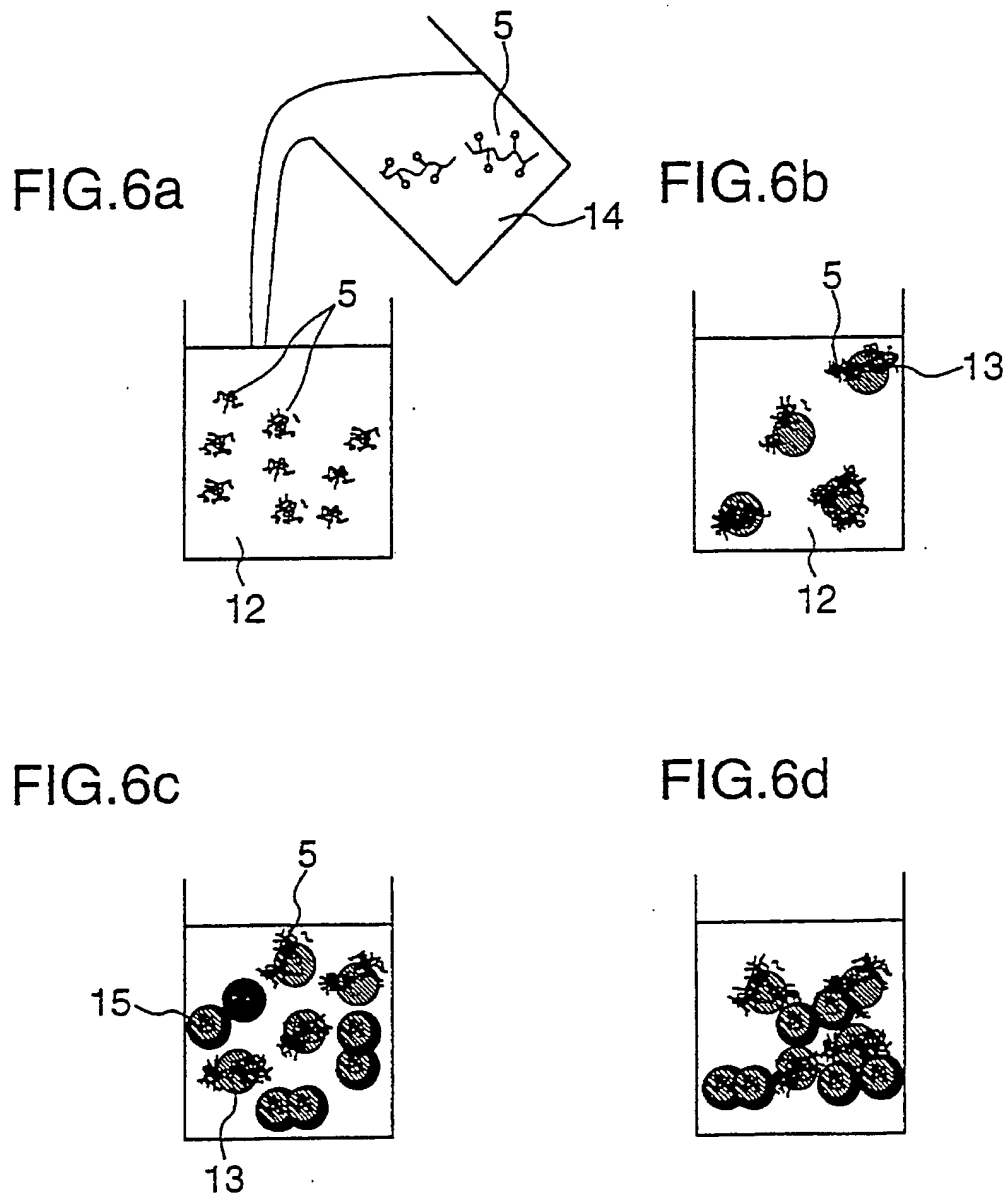




FIG.7a

VERFAHREN 1

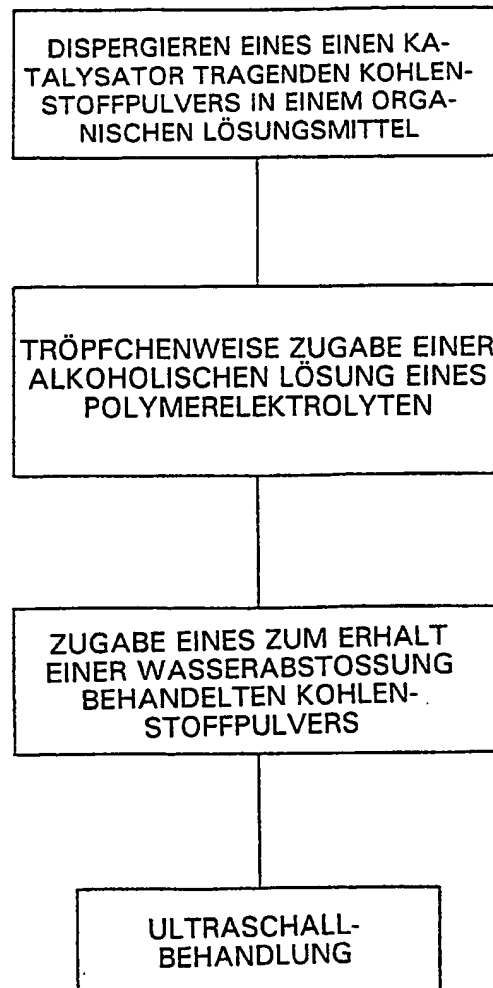
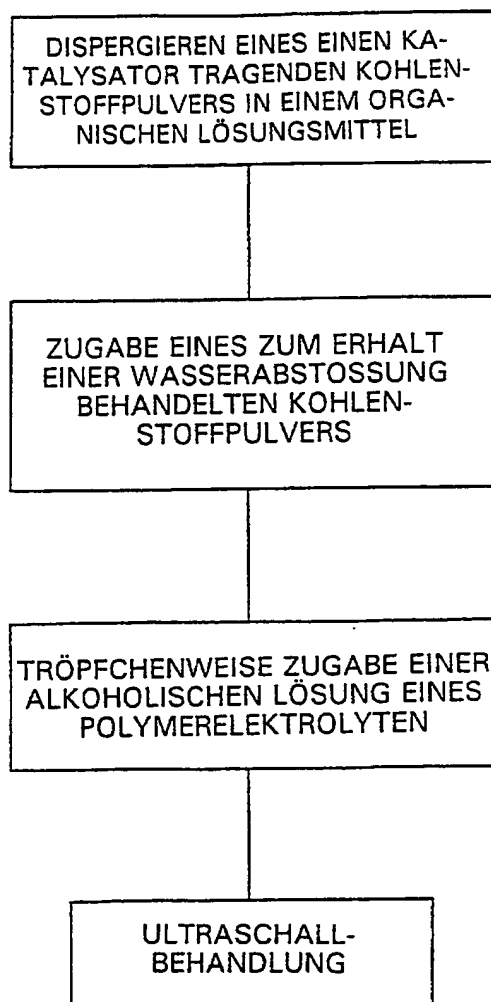


FIG.7b

VERFAHREN 2



## FIG.7c

### VERFAHREN 3

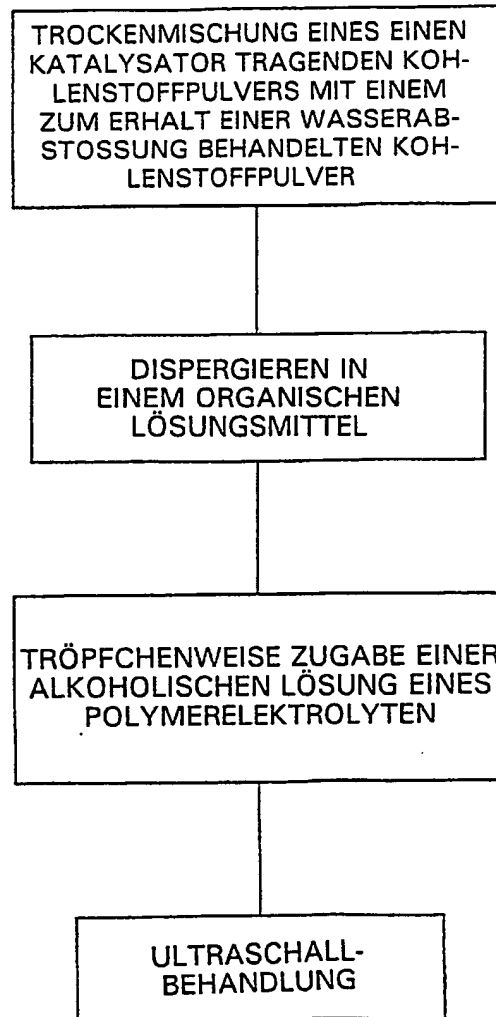


FIG.8

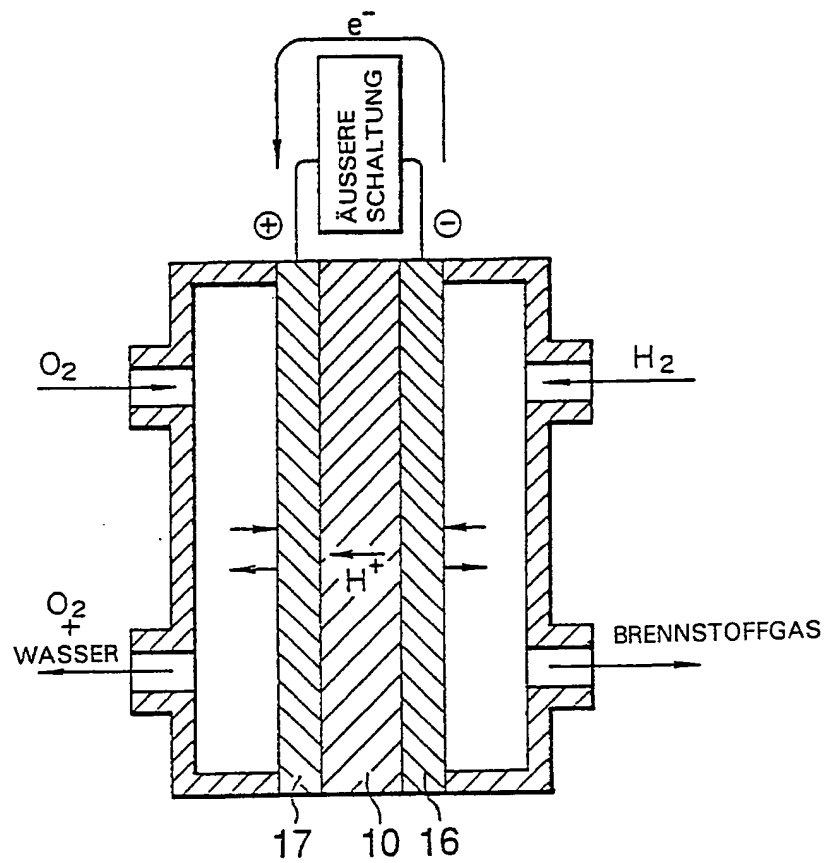


FIG.9

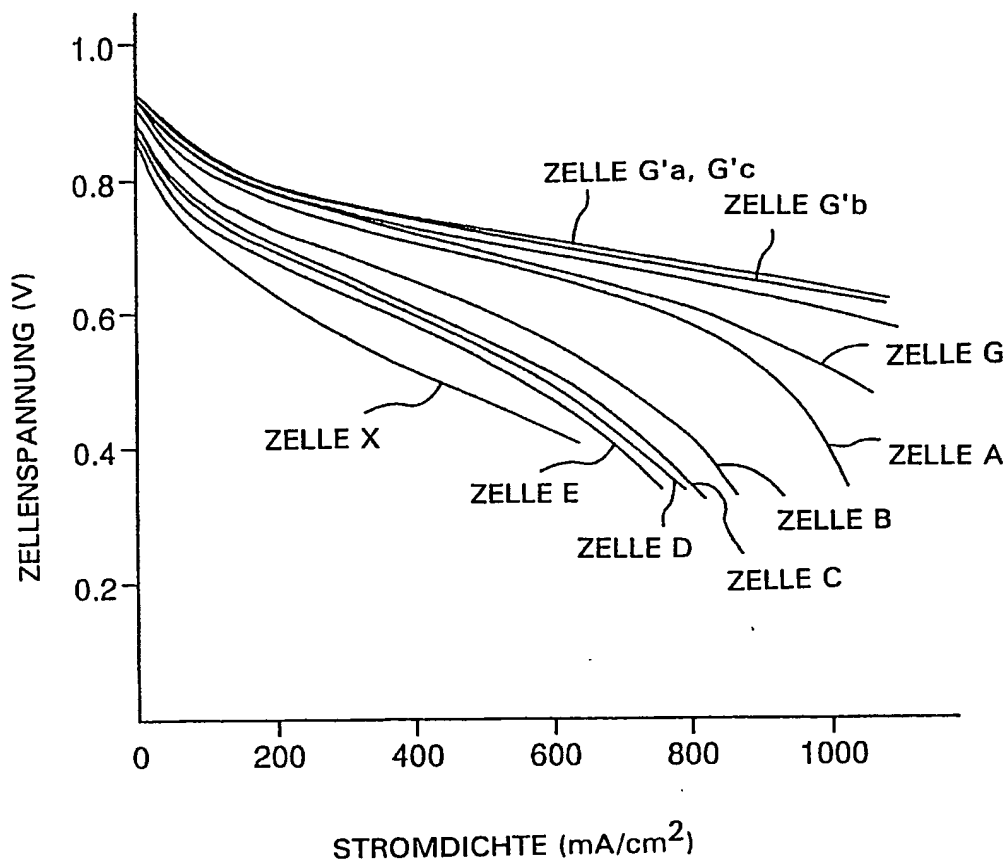


FIG.10

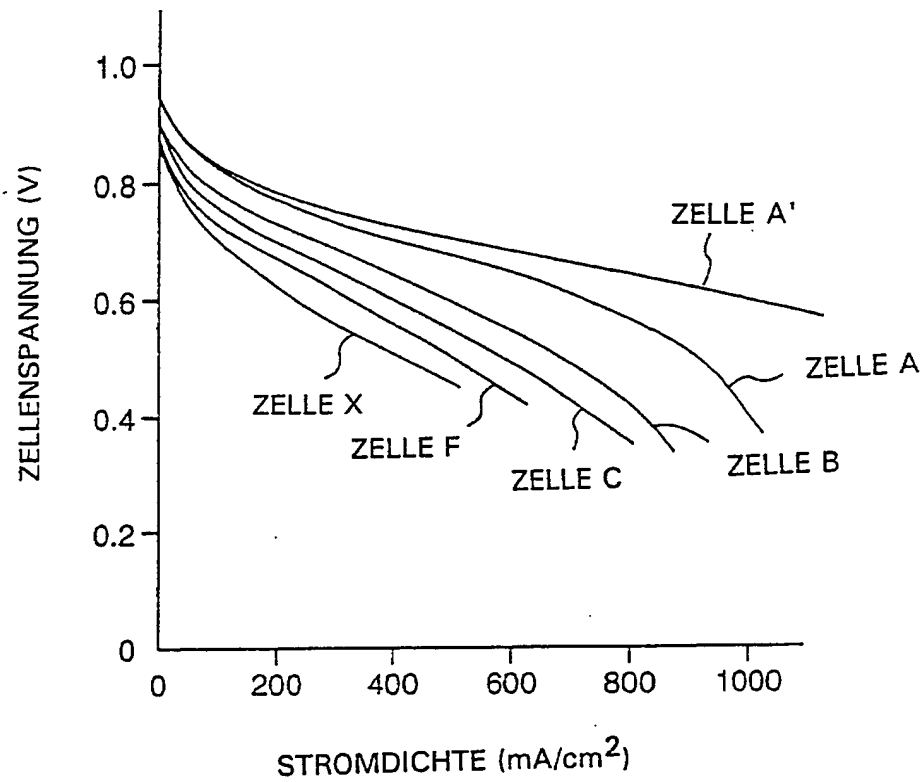


FIG.11

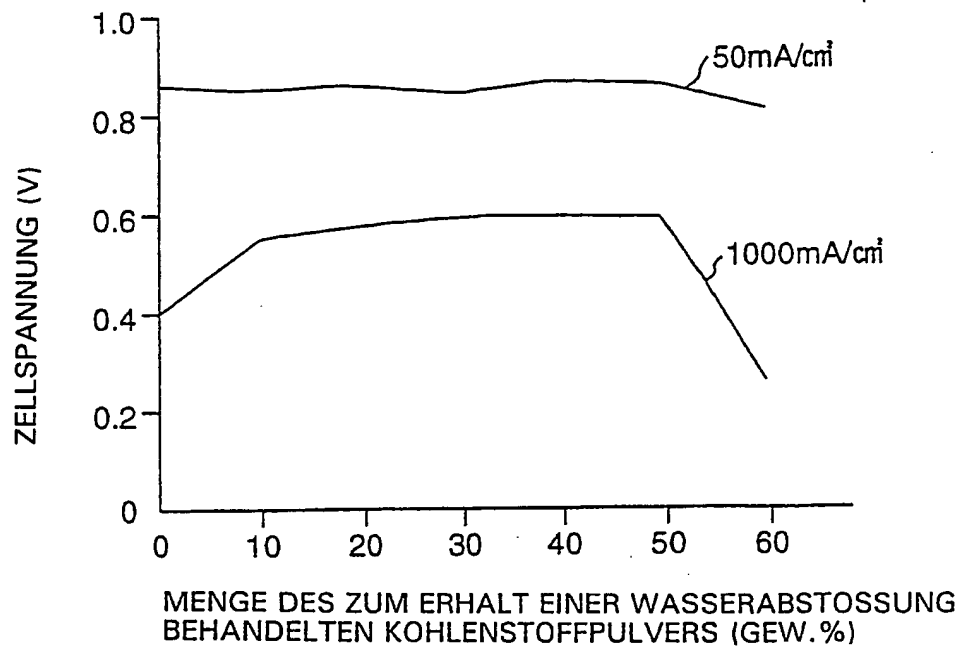
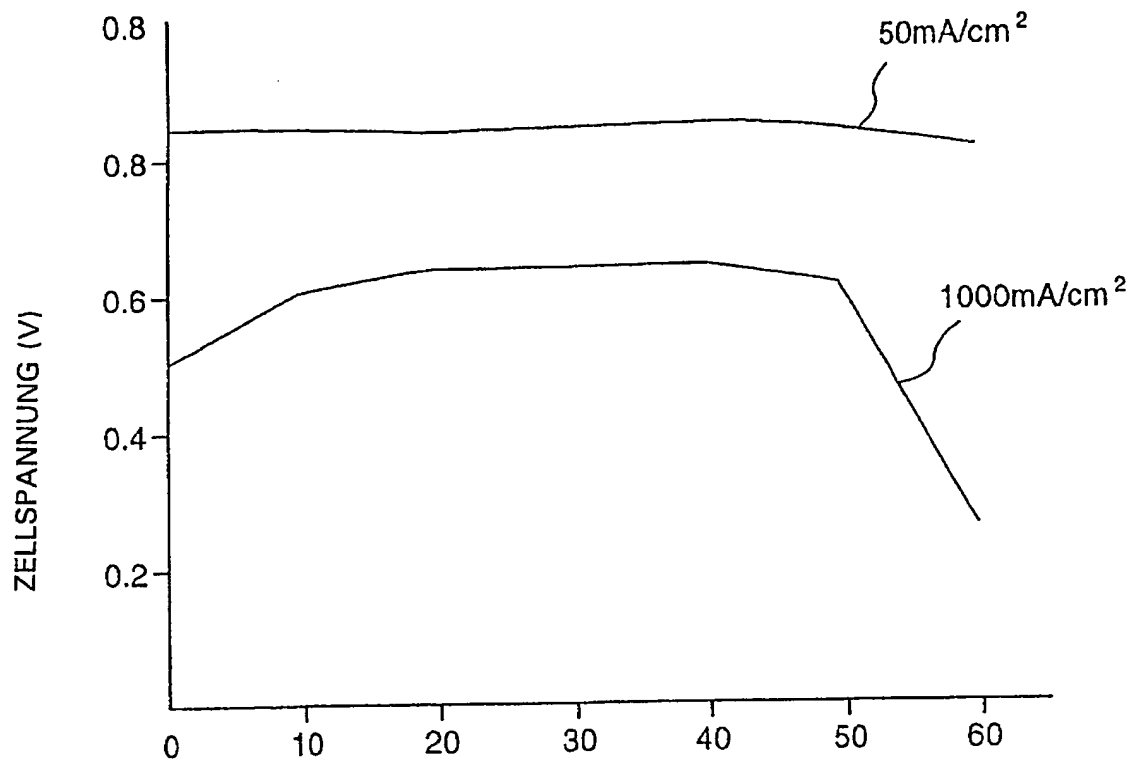




FIG.12



MENGE DES ZUM ERHALT EINER WASSERABSTOSSUNG  
BEHANDELTEN KOHLENSTOFFPULVERS (GEW.%)

FIG.13

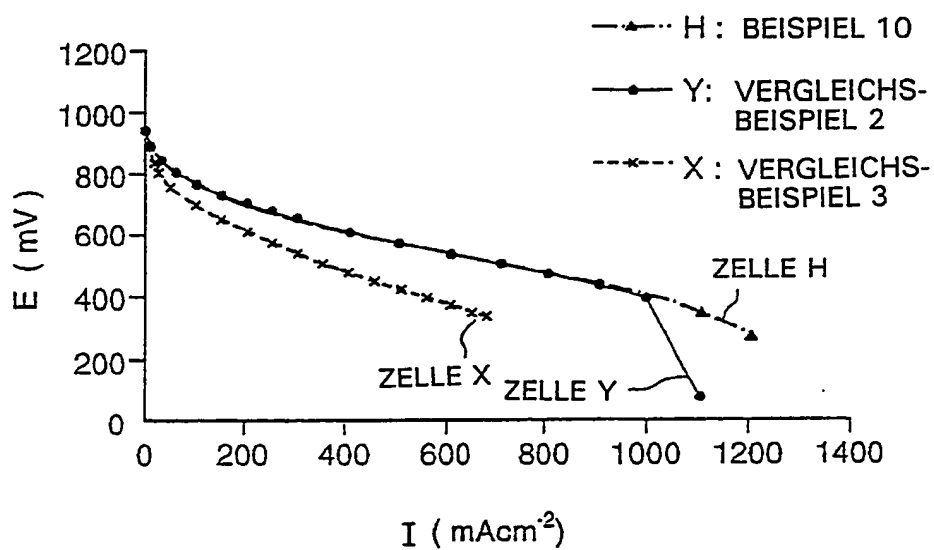
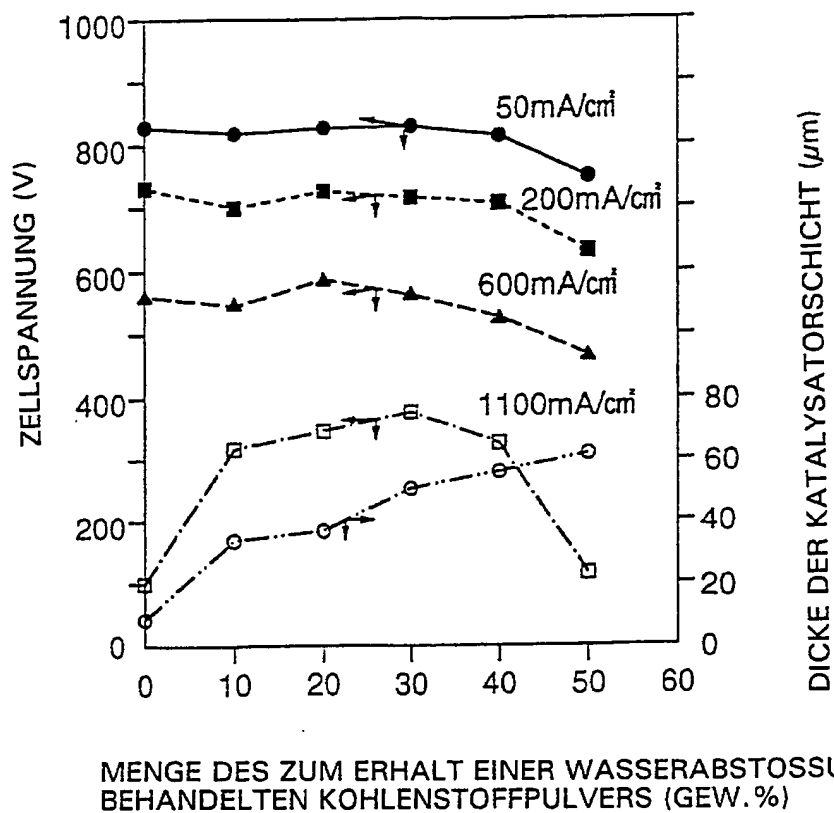


FIG.14



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**